

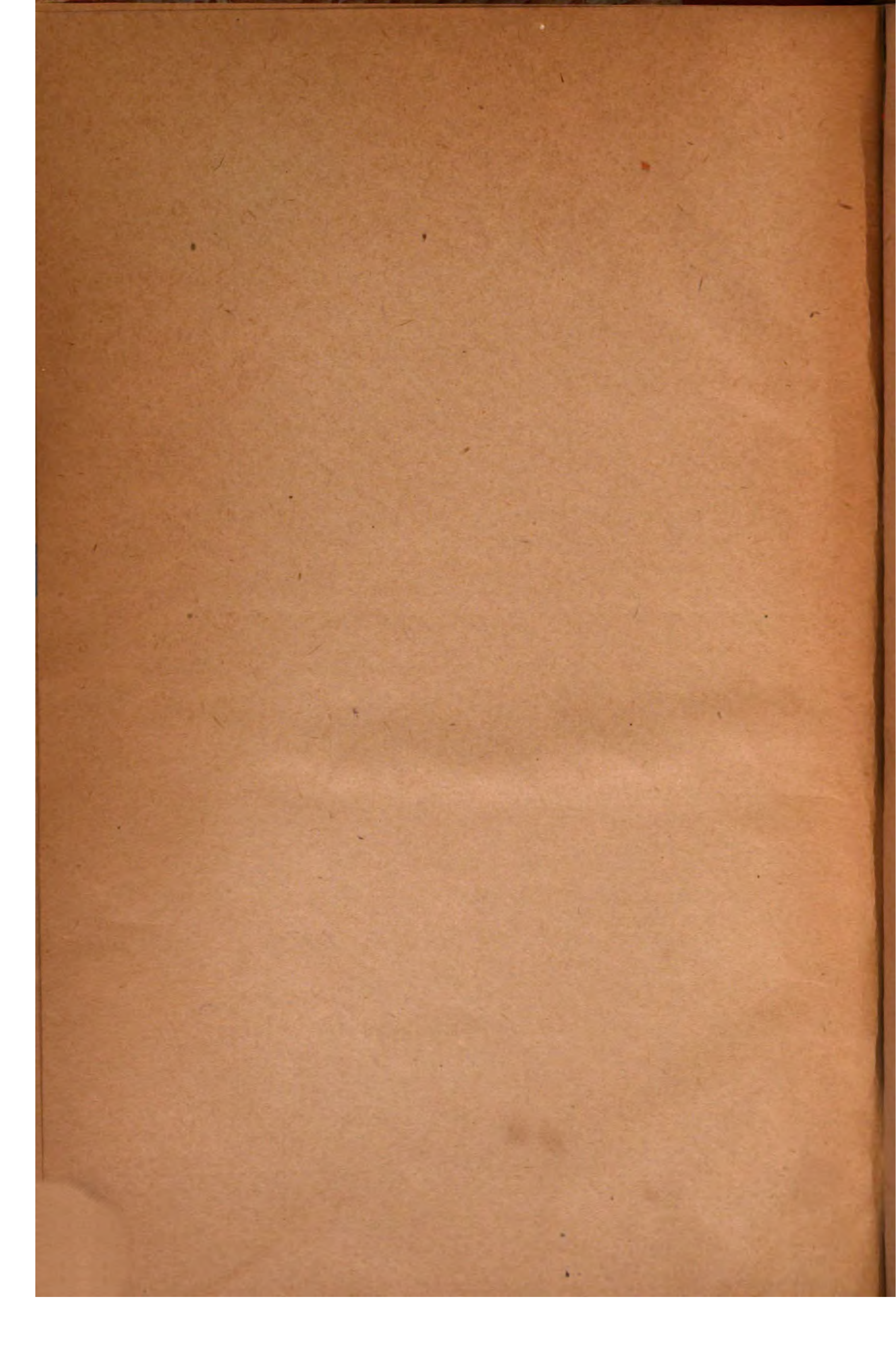












# Jahrbuch

der

# Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

**S. A. Arrhenius** (Stockholm), **P.** und Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Montreal), **F. Soddy** (London), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

**H. Becquerel** in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Göttingen.

Dritter Band — 1. Heft

No. 9

*Ausgegeben am 30. April 1906.*



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1906

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Privatdozent Dr. J. Stark in Göttingen zu senden. Zur Erleichterung der Berichterstattung wird um die Zusendung einschlägiger Sonderabdrücke gebeten.

# Inhalt.



**Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik erscheint in Heften. 4 Hefte bilden einen Band zum Preise von 15 Mark.**

# Jahrbuch

der

# Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

**S. A. Arrhenius** (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Montreal), **F. Soddy** (London), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

**H. Becquerel** in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Hannover.

---

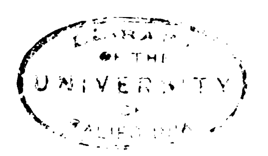
## Dritter Band

**1906**

Mit 30 Figuren im Text.

---

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1907.



Druck von August Pries in Leipzig.

# Inhaltsverzeichnis.

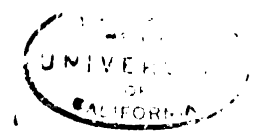
Seite

## Originalabhandlungen.



## Berichte.

## Literatur der Elektronik.




# Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

3. Band. Jahr 1906. Heft 1.


## Originalabhandlungen.

# Der gegenwärtige Stand der Radioaktivität.[1])


Von **Frederick Soddy.**


Ich werde im folgenden von drei Grundbegriffen Gebrauch machen. Der erste und älteste derselben ist der des Atoms, der Einheit, oder des kleinsten einer gesonderten Existenz fähigen Teiles der einfachsten Formen der Materie oder der chemischen Elemente. Die Chemie des letzten Jahrhunderts hat die Aufgabe vollendet, diesen Begriff auf eine feste experimentelle Grundlage zu stellen. Sie begann im ersten Jahrzehnt mit der grundlegenden Atomtheorie, wie sie von Dalton aufgestellt wurde, und zeigte in jedem weiteren Jahrzehnt neue Anwendungen des Begriffes auf alle Gebiete der Chemie. Der wesentliche Grundzug der Daltonschen Theorie war folgender: Die Atome desselben Elementes sind alle untereinander genau gleich in Bezug auf Masse und auf jede andere Eigenschaft, sie sind aber merklich verschieden von den Atomen irgend eines Elementes anderer Art. Das Ergebnis ist in Kürze, daß wir heute etwa siebzig oder achtzig verschiedene Atomarten kennen, welche den siebzig oder achtzig chemischen Elementen entsprechen, und daß zwar jede Art ihre individuelle Existenz für sich besitzt und nicht in irgendeine andere umgewandelt werden kann, daß aber dennoch die Ähnlichkeit zwischen den verschiedenen Atomarten in vielen Fällen so groß ist, daß es eine längst stillschweigend erkannte Tatsache ist, daß jede große und weitreichende Entdeckung, welche die eine Atomart berührt, alle Arten umfassen wird. Wenn die Atome auch von Grund aus verschieden sind, so bilden sie doch eine Klasse für sich in der Stufenfolge der Materienkomplexe, und Sie werden in Lehrbüchern der Chemie, welche geschrieben wurden lange, bevor von den neuen Entdeckungen auch

1) Der größere Teil eines Vortrages vor der „Röntgen Society". (Journ. of the Röntgen Soc., February 1906.)

nur die leisesten Anzeichen vorhanden waren, Sie werden in solchen Lehrbüchern bereits den Satz ausgesprochen finden, daß wenn jemals die Möglichkeit gefunden werden sollte, irgendeine Art von Atomen, das heißt irgend eine Art der elementaren Materie, in irgend eine andere Art umzuwandeln, daß es dann kaum zweifelhaft sein würde, daß dieselben Mittel hinreichen würden, auch die anderen Elemente umzuwandeln oder zu zerlegen. Dieser Satz ist den Chemikern so geläufig, daß die beständige stillschweigende Voraussetzung im Folgenden, wenn ich sie nicht gleich anfangs deutlich ausdrücken würde, einem nicht orthodoxen Chemiker ungerechtfertigt erscheinen könnte.

Der zweite Begriff ist der des Elektrons. Dies ist zwar ursprünglich ein elektrischer Begriff, in Wirklichkeit aber, wie ich zu eigen haben werde, ein materieller Begriff, genau so wie der des materiellen Atoms. Das Elektron ließe sich definieren, als das kleinste bekannte Etwas, welches der Isolierung und der freien Bewegung durch den Raum fähig ist; es ist danach also die elementarste oder letzte der physikalischen Einheiten. Es ist ein bestimmter Betrag oder „Ladung“ negativer Elektrizität, und zwar der kleinste mögliche Betrag, dessen Existenz wir kennen. Es besitzt der Elektrizität gegenüber im allgemeinen dasselbe Attribut wie das Atom gegenüber irgend einer Art elementarer Materie, nämlich die Eigenschaft der Unteilbarkeit. Bruchteile eines Elektrons kennen wir nicht, denn die Elektrizität besteht erwiesenermaßen nicht minder als die Materie aus diskreten Teilchen oder Einheiten und erfüllt den Raum nicht kontinuierlich. Das Elektron kann als das Atom der negativen Elektrizität bezeichnet werden. Im Gegensatz zu den Atomen der Materie, von denen siebzig oder achtzig verschiedene Arten bekannt sind, kennen wir nur eine Art von Elektrizität und eine Art von Elektronen, und diese besteht aus demselben Betrage oder derselben Ladung negativer Elektrizität mit identischen Eigenschaften in all ihren verschiedenen Erscheinungsweisen.

Ohne die Frage entscheiden zu wollen, was die Atome sind, oder ob sie, wie gewöhnlich angenommen wird, zum großen Teil, wenn nicht ganz, aus Aggregaten von Elektronen bestehen, ist es doch sicher, daß jedes Atom der Materie im normalen, d. h. elektrisch neutralen, Zustande mindestens ein Elektron enthält, welches es abzugeben vermag, ohne seine materiellen Eigentümlichkeiten von Grund aus zu verändern. Umgekehrt kann sich das Atom mit mindestens einem Elektron mehr vereinigen als es normaler Weise besitzt, ohne daß es tiefeingreifende materielle Veränderungen erleidet. Ein Atom mit einem oder mehreren

Elektronen weniger als es im normalen Zustande besitzt, ist positiv geladen und wird oft ein positives Ion genannt. Ähnlich ist ein Atom mit einem oder mehreren überzähligen Elektronen negativ geladen, oder ein negatives Ion. Allgemein betrachten wir jetzt elektrisch geladene Materie als solche, welche irgendeine bestimmte Anzahl Elektronen mehr oder weniger besitzt als die Zahl, welche ungeladene Materie besitzt. Das positive Elektron ist unbekannt und auch unnötig, so lange wir nicht beabsichtigen, die Annahme zu machen, daß die Materie gänzlich aus Elektronen zusammengesetzt sei, oder Spekulationen über die Konstitution des Atoms anzustellen.

Der dritte Begriff ist der des Weltenäthers im Sinne eines Mediums mit bestimmten Eigenschaften, welches sich kontinuierlich zwischen den diskreten oder einzelnen Teilchen der Materie oder der Elektrizität ausbreitet und die „Fernwirkung" möglich macht. Unsere sichere Kenntnis von den Eigenschaften des Äthers datiert von der Bestimmung der Geschwindigkeit des Lichtes durch den intrastellaren Raum und von dem Triumph der Wellen- oder Undulationstheorie des Lichtes. Das Medium ist fähig, Störungen mit einer bestimmten Geschwindigkeit, nämlich $3 \times 10^{10}$ Zentimeter in der Sekunde, zu übertragen. Alle neueren Fortschritte liefen darauf hinaus, zu zeigen, daß der Äther Störungen nur mit dieser einen Geschwindigkeit zu übermitteln vermag, und daß alle die Wirkungen, welche durch den Äther wandern, — das Licht, die Röntgenstrahlen, die Hertzschen Wellen der drahtlosen Telegraphie, die magnetischen und elektrischen Störungen, — daß alle diese Wirkungen mit Lichtgeschwindigkeit fortschreiten und verschiedene Offenbarungsweisen des wesentlich gleichen Typus von Störungen im Äther sind.

Wir wollen nun den Fall betrachten, daß ein Elektron sich, ungehindert von der Materie, durch den Äther bewegt. Dies ist der Fall, wie er sehr nahezu in der Crookesschen Röhre praktisch verwirklicht wird. Wenn irgend welche Materie in einem sehr hohen Vakuum negativ elektrisiert wird, wie dies der Fall ist bei der Kathode einer Röntgenröhre, so kann man die Sache so auffassen, als ob die Elektronen sich in der Kathode anhäuften, so lange bis ihre gegenseitige Abstoßung so groß wird, daß einige von ihnen von der begrenzenden Oberfläche aus in den äußeren Raum entweichen. In dem Augenblick, wo das Elektron sich frei außerhalb der Kathode bewegen kann, erleidet es eine sehr große Abstoßung vonseiten der in der Kathode verbleibenden Elektronen und bewegt sich infolgedessen fort längs der Kraftlinie der Abstoßung, welche in dem Falle einer ebenen Kathode normal zur

Kathodenoberfläche gerichtet ist. Seine Geschwindigkeit wird fortgesetzt positiv beschleunigt, bis es aus dem Wirkungsbereich der abstoßenden Kathode herausgetreten ist; von da an wandert es mit gleichförmiger Geschwindigkeit durch die leere Röhre, bis es an der Antikathode auf ein Hindernis in seiner Bahn trifft. Beim Auftreffen auf dieses Hindernis wird seine Geschwindigkeit vernichtet, und das Elektron kommt zur Ruhe; dies geschieht indessen nicht absolut plötzlich, — denn das bewegte Elektron oder der „Kathodenstrahl" hat die Kraft, selbst die dichteste Materie auf eine kleine Strecke hin zu durchdringen —, sondern im allgemeinen um so schneller, je dichter die Materie ist, auf welche es trifft.

Sir William Crookes hat nun gezeigt, welch außerordentlich hohe Energie diese von der Kathode fortfliegenden Teilchen besitzen, und wie sie imstande sind, die ihnen in den Weg gestellten Hindernisse zur Weißglut zu erhitzen. Er hat gezeigt, daß sie sich leicht mit Hilfe eines Magneten aus ihrer geradlinigen Bahn ablenken lassen; und diese Tatsache hat späterhin, in den Händen von J. J. Thomson, uns die Mittel geliefert, ihre Geschwindigkeit, ihre Ladung und ihre Masse zu bestimmen. Sir William Crookes nahm deshalb an, daß sie Teile der Materie in einem neuen oder vierten Aggregatzustande wären, welchen er als „Strahlende Materie" bezeichnete. Ich möchte nun die Überlegung wiedergeben, welche angewandt worden ist, um zu zeigen, daß Elektronen einfach im besprochenen Sinne ohne Verbindung mit Materie sich im bewegten Zustande in jeder Hinsicht wie materielle Teilchen verhalten müssen. Das Elektron im Ruhezustande stellt eine einfache Ladung oder ein elektrostatisches Phänomen dar, das Elektron im Zustande der Bewegung dagegen ist in jedem Sinne ein Elektrizitätsstrom oder ein elektromagnetisches Phänomen. Im Ruhezustande besitzt das Elektron keine magnetischen Eigenschaften, in der Bewegung dagegen ist es einem Elektrizitätsstrom äquivalent. Bekanntlich kann ein elektrischer Strom nicht fließen, ohne dem Medium, durch welches er fließt, sei es nun Eisen, Luft, oder der leere Raum, magnetische Eigenschaften zu verleihen, und dieses Medium besitzt alsdann magnetische Energie. Betrachtet man nun die drei aufeinanderfolgenden Stufen: das Elektron im Ruhezustande, das Elektron in der Bewegung, und das wieder zur Ruhe gelangte Elektron, so besitzt das Medium, durch welches das Elektron sich bewegt, zunächst keine magnetische Energie, es erwirbt dann magnetische Energie und verliert darauf seine Energie wieder. Wir sehen also sofort, daß ein Elektron sich nicht aus dem Zustande der Ruhe heraus bewegen kann,

ohne eine bestimmte Energiemenge zu erhalten, und daß es nicht wieder zur Ruhe kommen kann, ohne dieselbe Energiemenge abzugeben. Das ist nun praktisch dasselbe, was die Newtonschen Bewegungsgesetze in Bezug auf die Materie aussagen. Es muß somit auch ein Elektron, von aller Materie entkleidet, und nur aus einer elektrischen Ladung bestehend, es muß also auch ein solches Elektron die Grundeigenschaft besitzen, welche die Materie besitzt, nämlich Widerstand gegen eine Änderung des Bewegungszustandes, oder Trägheit. Man sagt deshalb oft, ein Elektron besitze „scheinbare Masse", und dieser Ausdruck bezieht sich auf sein Attribut der Trägheit, und nicht auf irgendwelche angenommene Wirkung der Gravitationsanziehung. Ein Elektron kann Gravitationsmasse besitzen oder auch nicht besitzen; die experimentelle Entscheidung dieser Frage hat sich bisher noch nicht als möglich erwiesen. Die Erkenntnis, daß eine elektrische Ladung ohne Materie Trägheit besitzen muß, datiert von den vor fünfundzwanzig Jahren ausgeführten Arbeiten von Oliver Heaviside und Professor J. J. Thomson. Der Beweis hingegen dafür, daß das Kathodenstrahlteilchen oder das Teilchen der strahlenden Materie des Sir William Crookes das Elektron oder das Atom der negativen Elektrizität ist, dieser Beweis ist hauptsächlich das unsterbliche Verdienst von Professor J. J. Thomson und seiner Schule am Cavendish Laboratory zu Cambridge.

Ich habe schon darauf hingewiesen, daß der Äther Störungen nur auf eine Weise und mit einer Geschwindigkeit, der Lichtgeschwindigkeit, zu übermitteln vermag, und es entsteht nun die Frage nach dem Ursprung und der Natur der Störung und ihrer Übertragung. Keine Störung kann absolut augenblicklich übertragen werden. Betrachten wir wieder die Erscheinungsfolge, daß ein Elektron von der Ruhe aus zur Bewegung und von dieser zurück zur Ruhe übergeht, so werden wir demnach finden, daß dies entsprechende Anwachsen des magnetischen Feldes und sein Abfall eine gewisse Zeit erfordern muß. Das Magnetfeld in einem Punkte in einigem Abstand von der Bewegungsbahn des Elektrons kann durch eine plötzliche Bewegungsänderung des Elektrons nicht augenblicklich beeinflußt werden, es tritt vielmehr eine Verzögerung ein, welche um so größer ist, je weiter der Punkt von der Bewegungslinie entfernt ist. Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Störung im Magnetfelde von dem Elektron aus durch den Äther fortschreitet, ist die Lichtgeschwindigkeit. Wir wissen jetzt, daß die verschiedenen Störungen, nämlich das Licht, die Röntgenstrahlen und die Hertzschen Wellen, alle einen gemeinsamen Ursprung haben

in der Beschleunigung oder Geschwindigkeitsänderung der Elektronen, und daß sie alle mit derselben Geschwindigkeit fortschreiten. Es ist nicht notwendig, daß diese Beschleunigung ein reiner Geschwindigkeitszuwachs sei; eine Änderung der Richtung ist in gleicher Weise wirksam. Ein Körper, welcher durch eine beständig wirkende Kraft gezwungen wird, sich auf einer geschlossenen Kurve zu bewegen, wie beispielsweise die Erde auf ihrer Kreisbahn um die Sonne, ein solcher Körper erfährt fortgesetzt eine Beschleunigung gegen den Mittelpunkt hin, obschon seine Geschwindigkeit konstant sein kann. Wenn sich ein Elektron mit konstanter Geschwindigkeit in einer geschlossenen Kurve im Innern eines Atoms bewegt, so wird es die regelmäßige periodische oder rhythmische Störung hervorrufen, welche wir Licht nennen. Durch die eingehenden Untersuchungen der Spektroskopiker während des letzten halben Jahrhunderts ist festgestellt worden, daß die verschiedenen Linien im Spektrum eines Elements dieser Ursache ihre Entstehung verdanken, und zwar in der Weise, daß jede Linie von bestimmter Wellenlänge der bestimmten Bewegungsperiode eines konstituierenden Atoms entspricht. Daher denn auch der berühmte Ausspruch von Professor Rowland, daß ein großes Broadwood-Klavier im Vergleich zu einem Eisenatom ein sehr einfacher Mechanismus sein muß.

An der Antikathode einer Crookesschen Röhre haben wir keine solche rhythmische oder periodische Beschleunigung, sondern vielmehr einen vollkommen unregelmäßigen Hagel frei fliegender unabhängiger Elektronen, von denen jedes beim Aufschlagen eine besondere Störung hervorruft, welche ihrem Charakter nach abhängt von den besonderen Zufälligkeiten, denen das Elektron beim Eindringen in die Antikathode ausgesetzt ist. Die Röntgenstrahlen bekommen somit etwas von dem Charakter unregelmäßiger Stöße und stehen zum Licht in einer Beziehung sehr ähnlich derjenigen, welche in der Akustik zwischen einem Geräusch und einem musikalischen Tone besteht. Weiter aber verursacht die große Plötzlichkeit, mit welcher die Elektronen angehalten werden, daß die Breite der Impulse, welche der Wellenlänge einer Lichtwelle entspricht, außerordentlich klein wird, und dieser Umstand erklärt wahrscheinlich ihr großes Durchdringungsvermögen und die Tatsache, daß letzteres zunimmt, je dichter das Material ist, aus welchem die Antikathode gefertigt ist, und je größer die treibende Kraft oder die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist, die auf die Elektronen wirkt.

Wären wir nun imstande die Schwierigkeit zu überwinden, welche

in der Nichtexistenz positiver Elektrizität liegt, so dürfte es uns möglich sein, die Materie und alle Offenbarungen der Materie in letzter Linie auf einen elektromagnetischen Ursprung in dem beschriebenen Sinne zurückzuführen. Eine elektrische Ladung besitzt Trägheit wegen der magnetischen Wirkungen im Äther, welche als Begleiterscheinung ihrer Bewegung auftreten. Gibt es nun zwei Arten von Trägheit, oder sind materielle und elektromagnetische Trägheit im Wesen dasselbe? Offenbar können wir, sofern wir eine genügende Anzahl negativer Elektronen auf einen hinreichend kleinen Raum zu konzentrieren vermögen, die gesamte Trägheit entsprechend steigern, und da nun die Trägheit eines Elektrons nach der angenommenen Messung von J. J. Thomson etwa $^1/_{700}$ derjenigen des Wasserstoffatoms ist, so könnten 700 Elektronen, auf den Raum von der Größe eines Wasserstoffatoms zusammengedrängt, ein Wasserstoffatom sein. Wir kennen indessen noch kein Mittel, durch welches es möglich wäre, ihre gegenseitige Abstoßung zu überwinden, ohne den gegenwärtig rein hypothetischen Begriff eines positiven Elektrons oder ein Äquivalent dafür einzuführen.

Mit der Entdeckung der natürlichen Radioaktivität der Materie durch Henri Becquerel im Jahre 1896 trat eine neue Wissenschaft ins Leben. Sie feiert in diesem Jahre das zehnjährige Jubiläum in ihrer anerkannten Stellung als grundlegendster und am besten begriffener aller uns bekannten Naturvorgänge. Alle Prozesse, physikalische wie chemische, welche in ihrer Gesamtheit diese lebendige Welt bilden, sind unendlich viel komplizierter und unbegreiflicher als der einfache fundamentale Prozeß, den wir als Radioaktivität bezeichnen. Es ist wahr, daß die letzte Ursache des radioaktiven Prozesses uns unbekannt ist, aber das gilt in gleicher Weise für die gewöhnlichen chemischen Prozesse. Wir kennen nicht einmal die letzte Ursache der einfachsten und bekanntesten physikalischen Erscheinung, der Gravitation. Als Sir Isaac Newton sein universales Gesetz der Anziehung der Materie entdeckte, hat er die Ursache der Gravitation nicht „erklärt“. Die Analogie zwischen unserer gegenwärtigen Kenntnis von der Gravitation und von der Radioaktivität ist lehrreich. Es ist gezeigt worden, daß das Gesetz der Gravitationsanziehung allgemein und durchaus ausnahmslos im ganzen Universum gültig ist, daß es durch keinerlei bekannte Mittel modifiziert oder aufgehoben werden kann, und daß unzählige einzelne Erscheinungen, von den Gezeiten bis zu dem Auftreten der Kometen am Himmel, natürliche Folgen dieses Gesetzes sind. Ebenso ist auch experimentell bewiesen, daß gewisse Elemente in bestimmten Verhältnissen zerfallen; und dieser Vorgang ver-

läuft, so weit wir wissen, unabhängig von Raum und Zeit und wird durch keinerlei uns bekannte Agentien beeinflußt; und zahllose einzelne Probleme, von der Erhaltung der Wärme der Sonne und der Sterne anfangend bis zu solchen, die mit dem Lauf des Goldes in Verbindung stehen, haben den Anschein, als könnten sie wohl natürliche Folgeerscheinungen ähnlicher Prozesse sein. Der Grund aber, weshalb zwei materielle Massen einander anziehen, und ebenso der Grund, weshalb gewisse Elemente zerfallen, ist uns unbekannt und wird vielleicht niemals aufgeklärt werden.

Gehen wir von den wundervollen Effekten, welche die Crookessche Röhre zeigt, wenn wir sie in Betrieb setzen, über zu denen, welche die radioaktiven Elemente zeigen, so bemerken wir alsbald große Ähnlichkeiten und zugleich große Unterschiede. Zwei von den drei Strahlengattungen, welche die radioaktiven Elemente aussenden, nämlich die als $\beta$- und $\gamma$-Strahlen bekannten, sind wesentlich von derselben Natur wie die von einer Crookesschen Röhre ausgehenden. So ist der $\beta$-Strahl das uns schon vertraute in Bewegung befindliche Elektron und entspricht dem Kathodenstrahl, während die $\gamma$-Strahlen aus den $\beta$-Strahlen nahezu in derselben Weise hervorgehen wie die Röntgenstrahlen aus den Kathodenstrahlen. Der Unterschied besteht darin, daß die Röntgenröhre unter der Einwirkung einer konstanten Energiezufuhr von außen her arbeitet, und in dem Augenblick zu arbeiten aufhört, wo diese Energiezufuhr versagt. Die radioaktiven Elemente sind vollständig unabhängig von einem äußeren Anstoß oder einer Energiezufuhr von außen her. Die Radioaktivität ist ein wesentlicher Teil ihrer Natur. Man kann kein nicht-radioaktives Uranium erhalten, und mit welcher Verbindung man auch arbeiten mag, die Radioaktivität der Verbindung ist einfach durch den vorhandenen Prozentgehalt des Elements bestimmt. Selbst bei der Ähnlichkeit zwischen den $\beta$- und $\gamma$-Strahlen einerseits und den Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen der Crookesschen Röhre anderseits besteht ein wichtiger Unterschied. Die $\beta$- und $\gamma$-Strahlen, wie sie kontinuierlich und spontan vom Radium, einer reinen, leblosen Materie, wie man gewöhnlich annimmt, ausgesandt werden, diese Strahlen sind nicht von der Art, daß irgendein Instrumentenmacher uns in den Stand setzen könnte, sie mit einer Crookesschen Röhre zu erzeugen, denn die uns gegenwärtig zur Verfügung stehenden Kraftquellen und Materialien würden unzureichend sein. Das Elektron, welches den Kathodenstrahl darstellt, wandert für gewöhnlich mit einer Geschwindigkeit, die etwa ein Zehntel derjenigen des Lichtes beträgt, wohingegen die $\beta$-Strahlen des Urans

mit einer ungefähr siebenmal größeren Geschwindigkeit wandern. Gleich den Kathodenstrahlen werden auch die $\beta$-Strahlen durch einen Magneten abgelenkt, jedoch sehr viel schwerer. Kaufmann hat gezeigt, daß manche $\beta$-Strahlen des Radiums eine Geschwindigkeit besitzen, die 95 Prozent der Lichtgeschwindigkeit beträgt. Die Kathodenstrahlen werden durch den dünnsten Schirm aus irgend einem Material so leicht absorbiert, daß man es mit Recht als eine große experimentelle Leistung betrachtete, als es Lenard zum erstenmale gelang, Kathodenstrahlen außerhalb der Crookesschen Röhre dadurch zu erhalten, daß er ein äußerst feines Aluminiumfenster einfügte, welches gerade dick genug war, um den Druck der Atmosphäre auszuhalten, und doch dünn genug, um einen kleinen Bruchteil der Kathodenstrahlen ohne Absorption hindurchzulassen. Rutherford hat die Dicke eines Aluminiumschirmes, welche erforderlich ist, um die Hälfte der $\beta$-Strahlen von mittlerer Durchdringungskraft zu absorbieren, auf 0,5 mm angegeben, während J. J. Thomson kürzlich gezeigt hat, daß einige der $\beta$-Strahlen des Radiums eine mehrere Millimeter dicke Bleischicht zu durchdringen vermögen. So steht es auch mit den $\gamma$-Strahlen: wenn diese auch, genau genommen, Röntgenstrahlen sind, so besitzen sie doch eine so hohe Durchdringungskraft, daß sie beispielsweise beim Durchgang durch die Hand eine so geringe Absorption erleiden, daß die Knochen praktisch keinen Schatten werfen. Die $\beta$-Strahlen sind für die Radiographie nicht durchdringend genug, während die $\gamma$-Strahlen eine zu hohe Durchdringungskraft besitzen. Eine 8 cm dicke Aluminiumschicht ist erforderlich, um die Hälfte der $\gamma$-Strahlen zu absorbieren, während Rutherford die Wirkung der $\gamma$-Strahlen von 30 Milligramm Radiumbromid auf ein Elektroskop noch nachgewiesen hat, nachdem dieselben eine einen Fuß starke Eisenschicht durchlaufen hatten.

Ein lehrreicher Unterschied besteht zwischen den $\gamma$-Strahlen und den Röntgenstrahlen. In der Crookesschen Röhre werden die Elektronen nach und nach ausgesandt und aufgehalten. Wenn nun auch theoretisch Röntgenstrahlen sowohl die Aussendung als auch das Anhalten begleiten sollten, so sind doch nur die letzteren durchdringend genug, um aus der Röhre heraus gelangen zu können. In den radioaktiven Elementen wird das $\beta$-Strahl-Elektron plötzlich losgelassen, und wir haben gesehen, daß es so durchdringungsfähig ist, daß selbst die dichteste Materie es nicht plötzlich aufzuhalten vermag. Die Beschleunigung aber, welche das Elektron des $\beta$-Strahles erfährt, welches beim Aufbrechen des radioaktiven Atoms ausgeschleudert wird, ist die plötzlichste, die wir kennen, und infolgedessen sind die $\gamma$-Strahlen die

bei weitem durchdringungskräftigste Gattung der Röntgenstrahlen, welche wir kennen. Die $\beta$- und $\gamma$-Strahlen begleiten einander unabänderlich.

Die $\beta$- und $\gamma$-Strahlen bilden zusammen nur einen kleinen und verhältnismäßig unbedeutenden Bruchteil der gesamten Energie, welche seitens der radioaktiven Elemente in Gestalt von Strahlen ausgesandt wird. Rutherford hat schon sehr früh erkannt, daß in der Strahlung noch eine andere Gattung enthalten ist, welche er $\alpha$-Strahlen nannte; diese Gattung ist nun zwar weniger augenfällig als die beiden anderen, weil sie viel leichter absorbiert wird, aber sie enthält bis auf wenige Prozent die gesamte ausgestrahlte Energie. Der $\alpha$-Strahl ist kaum imstande, das dünnste Blättchen Papier, Glimmer oder Aluminium zu durchdringen, und wird in einer Luftstrecke von sieben Zentimetern Länge vollständig absorbiert. Nach langer Arbeit gelang es Rutherford, die $\alpha$-Strahlen ganz wenig unter dem Einfluß eines Magnetfeldes abzulenken, und er wies nach, daß die Ablenkung im entgegengesetzten Sinne erfolgt und nur ungefähr ein Tausendstel Mal so groß ist wie die, welche ein Kathodenstrahl unter ähnlichen Verhältnissen erfährt. Er schloß daraus, daß der $\alpha$-Strahl ein strahlendes Atom sei, vermindert um ein Elektron, oder positiv geladen, und daß er mit einer Geschwindigkeit von etwa einem Zehntel der des Lichtes wandert. Die neuesten Ergebnisse führen unzweideutig zu dem Schluß, daß das Teilchen tatsächlich ein Atom des Elementes Helium ist. Nun ist die Energie, welche ein strahlendes Heliumatom besitzt mehr als tausendmal so groß wie die eines mit ähnlicher Geschwindigkeit wandernden Kathodenstrahl-Elektrons.

Die $\alpha$-Strahlen sind die Ursache für die Szintillationen des Spinthariskops, und zwar erzeugt jedes individuelle $\alpha$-Teilchen beim Zusammenstoß mit dem Zinkblendenkristall einen Lichtblitz. Die $\alpha$-Strahlen verursachen auch den bei weitem bedeutendsten Teil der Ionisation von Gasen und somit der entladenden Wirkung der Strahlen auf ein Goldblatt-Elektroskop. Die photographische Wirkung und die Fluoreszenzwirkung der Strahlen rühren hauptsächlich von den $\beta$-Strahlen her, während die schwachen $\gamma$-Strahlen sich am leichtesten durch ihre Fluoreszenzwirkung nachweisen lassen. Das Polonium steht unter den radioaktiven Elementen insofern vereinzelt da, als es nur $\alpha$-Strahlen abgibt.

Diese Tatsachen, deren wunderbarer Charakter sogleich erkannt worden war, begannen seit der Abscheidung des Radiums aus der Pechblende durch Herrn und Frau Curie und seit dem Erscheinen mini-

maler Quantitäten reiner Radiumpräparate auf dem Markte allgemeine Anerkennung zu finden. Wer immer ein Spinthariskop besitzt, der muß staunen darüber, wie ein unsichtbares, unwägbares Radiumfleckchen auf einer Nadelspitze Jahr für Jahr, ohne sich zu erschöpfen, fortgesetzt einen sichtbaren Schauer von $\alpha$-Teilchen auszuwerfen vermag, zu zahlreich in jedem Augenblick, um eine Zählung zu gestatten! In größeren Mengen erzeugt dieses gewaltige Bombardement eine beständige Wärmeentwicklung, welche mittels eines gewöhnlichen Thermometers deutlich nachweisbar ist. Ein Radiumpräparat entwickelt in jeder Stunde eine Wärmemenge, welche hinreichend wäre, eine Wassermenge von seinem eigenen Gewicht vom Gefrierpunkt bis auf den Siedepunkt zu erhitzen; und zwar erfolgt diese Wärmeentwicklung nicht erst auf besonderen Anstoß, oder erst, nachdem das Radium aus der Mine ausgegraben und aus dem Erz extrahiert ist, sondern immerfort. Sie ist eine wesentliche Eigenschaft des Elements. Die ungelösten Probleme, welche die Geschichte der Vergangenheit unserer Erde, die Erhaltung der Sonnenwärme, die allgemeinen, die Entwicklung des Kosmos beherrschenden Faktoren betreffen, all diese Probleme erhalten eine neue Bedeutung und eine neue Lösung infolge der Entdeckung eines natürlichen Vorganges in einer elementaren Materie, welche die Fähigkeit besitzt, unausgesetzt eine Energiemenge zu entwickeln.

Die Erkenntnis, daß die Aussendung der $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Strahlen nur das äußerliche und sichtbare Anzeichen einer tiefer liegenden materiellen Umwandlung ist, welche im Innern der Atome der radioaktiven Elemente unausgesetzt vor sich geht, diese Erkenntnis begann, als man zwei andere Phänomen klar erkannte, welche gewisse radioaktive Elemente zeigen, nämlich ihre Fähigkeit, eine radioaktive Emanation zu erzeugen, und die Fähigkeit dieser letzteren, den umgebenden Körpern Radioaktivität mitzuteilen. Thorium, Radium und Aktinium zeigen diese Fähigkeiten, Uranium und Polonium dagegen nicht. Neben seinen Strahlungen erzeugt jedes der erstgenannten Elemente ununterbrochen Produkte, die wir nunmehr deutlich als neue radioaktive Gase nachgewiesen haben und allgemein als „Emanationen" bezeichnen. Zuerst wurde durch Rutherford die Thoriumemanation entdeckt, und sehr bald folgte die Entdeckung der beiden anderen Emanationen. Diese Emanation aus dem radioaktiven Element wird erwiesenermaßen unter allen Umständen in demselben konstanten Betrage erzeugt. Unter manchen Bedingungen ist die Entwicklung deutlicher als unter anderen, denn gewisse unter den festen Verbindungen besitzen die Fähigkeit,

die gasförmige Emanation festzuhalten und aufzuspeichern und somit das Entweichen derselben in die Luft zu verhindern. Dies findet bei einer Lösung nicht statt. All diese Emanationen haben dieselben Grundeigenschaften, weichen indessen in den Einzelheiten sehr voneinander ab. Die Radioaktivität der Emanation fällt mit der Zeit nach ihrer Entwicklung aus dem radioaktiven Element fortgesetzt ab, und zwar nach einer geometrischen Proportion. Die Aktivität der Emanation aus dem Aktinium fällt auf die Hälfte ihres anfänglichen Wertes nach Verlauf von nur vier Sekunden ab. Dasselbe erfolgt bei der Thoriumemanation in etwa einer Minute, und bei der Radiumemanation in vier Tagen.

Alle drei Emanationen besitzen das außerordentliche Vermögen, feste Körper in ihrer Nachbarschaft mit einer neuen und besonderen Art von vorübergehender Aktivität aktiv zu machen. Diese „mitgeteilte Aktivität" fällt gleichfalls nach regelmäßigen Gesetzen ab, welche in jedem Einzelfalle für die verschiedenen Elemente, von denen sie herstammen, charakeristisch und verschieden sind. Dieser Vorgang ist aufgeklärt worden, und es ist nachgewiesen worden, daß er von einer in der gasförmigen Emanation auftretenden Veränderung herrührt. Diese geht allmählich und kontinuierlich in eine neue Art radioaktiver Materie über, welche nicht flüchtig ist und sich daher wie eine Haut auf jedem erreichbaren festen Gegenstand niederschlägt. Diese Häute sind unsichtbar und unwägbar und werden nur durch ihre Aktivität kenntlich. Wenn man aber eine solche Oberfläche, die durch Exposition gegen die Emanation aktiv gemacht worden ist, mit Sandpapier abreibt, so wird dieses Häutchen entfernt, und die Aktivität findet sich nunmehr auf dem Sandpapier wieder.

Hauptsächlich von diesen und verwandten Erscheinungen ausgehend haben im Jahre 1902 Professor Rutherford und ich die Ansicht ausgesprochen, daß die radioaktiven Elemente sich in einem Stadium fortgesetzter und spontaner Veränderung befinden, die eine exakte quantitative Formulierung zuläßt, und daß die Emanation und die verwandten Körper die Produkte dieser Veränderungen seien. Zu jener Zeit war die Natur der $\alpha$-Strahlung ein noch ungelöstes Problem. Die Theorie erfährt aber auf Grund der bereits von mir erwähnten Ansicht, daß das $\alpha$-Teilchen ein Heliumatom ist, eine so bedeutende Vereinfachung, daß ich die ursprüngliche Überlegungsweise hier übergehen kann.

Wie wir sahen, ist die Radioaktivität eine wesentliche Eigenschaft des Elementes, und somit auch des Atoms, oder des kleinsten Teilchens

des Elementes. Die radioaktiven Stoffe besitzen die schwersten bekannten Atome. Nimmt man das leichteste, Wasserstoff, als Einheit, so ist Uranium 238, Thorium 232 und Radium 225, während die nächstschwersten bekannten Elemente die inaktiven Elemente Wismut (208) und Blei (207) sind. Das Element Helium ist das zweitleichteste, das wir kennen, und sein Atomgewicht ist 4. Wenn nun das $\alpha$-Teilchen ein Heliumatom ist, so wird die Ausstoßung eines $\alpha$-Teilchens aus einem Radiumatom das Atomgewicht des letzteren von etwa 225 auf 221 reduzieren. Dies muß daher ein neues Atom werden und ein unbekanntes Element repräsentieren, denn, wie wir gesehen haben, hat das nächstfolgende bekannte Element das Atomgewicht 208. Nun treten bekanntlich die chemischen Elemente in Familien auf. Beispielsweise ist das Radium der fehlende „große Bruder“ der Elementenfamilie der Erdalkalien, welche aus drei Elementen besteht: Kalzium 40, Strontium 87 und Baryum 137; und in chemischer Hinsicht ist das Radium eine ziemlich genaue Kopie seines nächsten Verwandten, des Baryums. Anderseits ist das Helium das leichteste Glied, oder das „Baby“, einer ganzen Familie gasförmiger Elemente, welche ihrer chemischen Natur nacheinander vollkommen ähnlich sind. Diese Familie bildet die wohlbekannte Gruppe, welche den vereinten Anstrengungen von Lord Rayleigh und Sir William Ramsay ihre Entdeckung verdankt. Ihre Reihe ist folgende: Helium 4, Neon 20, Argon 40, Krypton 82, Xenon 128.

Nun wohl, es trifft sich, daß der schwere Restbestandteil des Radiumatoms, der ein Atomgewicht von ungefähr 221 besitzt, und der nach der Ausstoßung des leichten Heliumatoms zurückbleibt, daß dieser Restbestandteil sich als einer der fehlenden großen Brüder des Heliums selbst erweist; er ist nämlich nahezu zweimal so schwer wie der schwerste bisher bekannte (Xenon). Er ist ein neuer Körper und ein Gas von derselben chemischen Natur wie die übrigen, und wird aus dem Radium erzeugt in dem konstanten Verhältnisse von einem Atom auf jedes ausgesandte $\alpha$-Teilchen. Er ist tatsächlich die Radiumemanation.

Ich möchte nun einige wohlbekannte Betrachtungen einführen. Eine Radiummenge wird, obgleich sie jahraus, jahrein ihren Hagel von $\alpha$-Teilchen ununterbrochen aussendet, nicht merklich weniger. Man hat bisher mit der empfindlichsten Wage noch keine Gewichtsveränderung nachzuweisen vermocht. Es ist daher klar, daß die $\alpha$-Teilchen und die neuen Atome der Emanation, obwohl ihre tatsächliche Anzahl ungeheuer sein kann, ja sogar sein muß, daß sie trotzdem nur einen unmerklich kleinen Bruchteil einer minimalen Radiummenge

darstellen — einen Betrag, so klein, daß kein Auge ihn wahrnehmen, keine Wage ihn nachweisen könnte. Wir durften somit kaum erwarten, daß wir jemals die Emanation entdeckt haben würden, geschweige denn in die Lage gekommen sein würden, ihre chemische Natur zu bestimmen, wenn die Radiumemanation nur ein Gas wie Argon oder Helium wäre, und nichts weiter. Eine dem bloßen Auge unsichtbare Gasblase kann Millionen Millionen individueller Atome enthalten. In der Tat liegt eine solche Größe, wie ich jüngst leider reichliche Gelegenheit gehabt habe, zu erfahren, weit unterhalb der äußersten Grenze der jemals erreichten spektroskopischen Beobachtungen. Trotzdem kann, wie wir gesehen haben, das Spinthariskop ein einzelnes $\alpha$-Teilchen, das heißt ein einzelnes strahlendes Atom entdecken. So wird auch die Radiumemanation entdeckt und, nicht direkt, aber doch indirekt untersucht auf Grund ihres Vermögens, $\alpha$-Teilchen in derselben Weise auszusenden wie Radium selbst. Aber, so wird man sagen, das Radiumatom verwandelt sich in ein neues Atom, das Atom der Emanation, dadurch daß es ein Heliumatom aussendet. Wenn die Emanation ein weiteres Heliumatom aussendet, so wird ein weiteres neues Restatom mit dem Gewicht 217 zurückbleiben; was ist dieses? Es ist die feste Form der Materie, die sich, wie wir gesehen hatten, aus der Emanation als ein Häutchen niederschlägt und die Ursache des Phänomens der mitgeteilten Aktivität ist. Sie wird von Rutherford Radium A genannt, und sie wird gleichfalls nur mit Hilfe der $\alpha$-Teilchen erkannt, welche sie aussendet. Somit ist der Restbestandteil von Radium A ein weiteres neues Atom vom Gewicht 213; Sie werden schon vermuten, daß man es Radium B nennt; aber wahrscheinlich werden Sie auch die Frage stellen wollen, wie lange dieser Degradationsprozeß fortgesetzt werden kann, da er doch nicht unbegrenzt weiter gehen kann. Nun, Rutherford ist, mit Hilfe einer Reihe mit hervorragendem Geschick ausgeführter Beobachtungen, in der Analyse der späteren langsamverlaufenden Umwandlungen des Radiums kürzlich bis zum Radium F gelangt. Es wird aber nicht in jedem Falle ein $\alpha$-Teilchen ausgesandt; zuweilen ist es nur ein $\beta$-Strahl oder Elektron, wie bei der Umwandlung von Radium E in Radium F; zuweilen wird überhaupt kein strahlendes Teilchen ausgesandt, und wir haben dann eine strahlenlose Umwandlung, wie beispielsweise, wenn Radium B in Radium C übergeht; dafür werden dann aber bei der nächsten Umwandlung, von Radium C in Radium D, sowohl $\alpha$- als auch $\beta$-Teilchen ausgesandt. Wir vermögen also, gestatten Sie den Ausdruck, Radium B erst nachzuweisen, wenn es in Radium C übergeht. Kehren wir nun

zurück zum Radium F, so finden wir, daß es gleichfalls ein $\alpha$-Teilchen abgibt und sich demnach in Radium G verwandeln muß. Es ist nun nachgewiesen worden, daß das Radium F, das siebente Produkt in der Folge der schrittweisen Umwandlung des Radiums, daß dieses Radium F das Polonium der Frau Curie ist, welches sie als ständigen Begleiter des Radiums in der Pechblende gefunden hat. Polonium liefert $\alpha$-Strahlen, aber kein anderes nachweisbares Produkt. Wir sind schließlich bei dem scheinbaren Ende des Prozesses angelangt. Radium G sendet weder $\alpha$- noch $\beta$-Teilchen aus, und wir haben somit nur einen theoretischen Grund zu der Annahme, daß es existiert. Wir können indessen eine ziemlich sichere Annahme über das Wesen des Radium G machen. Zählen wir die Gesamtanzahl der in der Reihe ausgesandten Heliumatome, so finden wir, daß sie sich auf 5 beläuft, oder auf eine Einbuße am Atomgewicht von 20 Einheiten, so daß ein Restbestandteil von etwa 205 übrig bleibt. Erinnern wir uns nun daran, daß das Atomgewicht des Radiums mindestens bis auf eine Einheit unsicher ist, und daß das Atomgewicht des Heliums wahrscheinlich eher kleiner als 4 ist, so sehen wir, daß Blei (207) sehr wohl das Radium G sein kann. Das ist alles, was sich im Augenblick darüber sagen läßt.

Es sind nicht nur die charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Übergangsformen der Materie bestimmt worden, welche bei dem fortgesetzten Zerfall der radioaktiven Elemente hervorgebracht werden, — und diese Eigenschaften weisen eine überraschende Verschiedenheit auf —, sondern auch in jedem einzelnen Falle die mittlere Lebensdauer des Atoms. Diese letztere ist die charakteristische Konstante, mittels welcher die zahlreichen Formen unterschieden werden können. Auf diese Weise ist der Nachweis dafür erbracht worden, daß Polonium Radium F ist. Die mittlere Lebensdauer erhält man aus dem Maß des Abfalls der Radioaktivität. Ein bestimmter Bruchteil der Gesamtzahl der vorhandenen Atome unterliegt in der Sekunde der Umwandlung, und infolgedessen vermindert sich die vorhandene Anzahl nach Entfernung von dem erzeugenden Element, und dementsprechend fällt die Aktivität ab. So läßt sich leicht für die Thoriumemanation berechnen, daß etwa $^1/_{87}$ der gesamten Atomzahl in jeder Sekunde $\alpha$-Teilchen aussendet und sich umwandelt, so daß die mittlere Lebensdauer des Atoms der Thoriumemanation 87 Sekunden beträgt. Entsprechend zerfallen von den Atomen der Radiumemanation in der Sekunde nur $^1/_{500\,000}$, so daß ihre durchschnittliche Lebensdauer 500000 Sekunden oder 5,3 Tage beträgt.

Wir wollen nun untersuchen, welche Mittel uns zur Verfügung stehen, die verschiedenen vorhandenen Arten der Materie nachzuweisen und zu erkennen. Die älteren Methoden der Physik und der Chemie sind nutzlos, sofern es sich nicht um solche Arten handelt, die in großen Mengen vorkommen. Dagegen wird es, wie wir gesehen haben, mit Hilfe der neueren Methoden der Radioaktivität gelingen, indirekt auf Grund seiner Energieentwicklung, ein einzelnes Atom nachzuweisen, vorausgesetzt, daß wir das Glück haben, gerade dann Ausguck zu halten, wenn es zerfällt. Die neuere Methode hängt also keineswegs von der vorhandenen Menge ab, sondern nur von der in jedem Augenblick zerfallenden Menge. Nun zerfällt aber von jeder besonderen Art radioaktiver Materie in jeder Sekunde ein konstanter Bruchteil der Gesamtmenge. Je weniger beständig also ein Element ist, je größer der in einer Sekunde zerfallende Bruchteil desselben, um so intensiver radioaktiv wird es sein, und um so kleiner wird die absolute Menge sein, die sich nachweisen läßt. Je länger demgemäß eine Form bestehen bleibt, um so mehr ist davon zum radioaktiven Nachweis erforderlich. Die Thoriumemanation zerfällt etwa 6000 mal schneller als die Radiumemanation. Um also dieselben radioaktiven Wirkungen hervorzubringen wie eine gegebene Menge Thoriumemanation, ist 6000 mal so viel Radiumemanation erforderlich, aber die Aktivität wird 6000 mal so lange andauern. Radium ist bei gleichen Gewichtsmengen etwa millionenmal so radioaktiv wie Uranium. Das heißt, aus einer bestimmten Gewichtsmenge Radium werden in einer Sekunde etwa millionenmal soviele $\alpha$-Teilchen oder Heliumatome ausgesendet werden wie aus der gleichen Gewichtsmenge Uranium. Es muß also der Bruchteil der Gesamtmenge, welcher in einer Sekunde zerfällt, beim Radium etwa millionenmal größer sein als beim Uranium. Obschon nun bisher alle Versuche, eine zeitliche Verminderung der Aktivität des Radiums, oder einen Gewichtsverlust experimentell nachzuweisen, versagten, so ist es doch, aus dem Gesichtspunkt der Umwandlung betrachtet, nur eine Frage der Zeit, bis das gesamte Radium sich in Elektronen, Helium und Radium G umgewandelt haben wird und die Aktivität vollkommen abklingt. Man hat Schätzungen angestellt, welche in enger Übereinstimmung miteinander ergeben, daß, um die beobachtete Wirkung hervor zu bringen, jährlich etwa der tausendste Teil des Radiums zerfallen muß. Nun ist die Erde sicherlich viele Tausend Jahre alt, und es entsteht nun die Frage, woher es kommt, daß heute überhaupt noch Radium existiert. Für Uranium ist die Frage weniger unmittelbar akut, weil sich hiervon jährlich nur

$^1/_{100\,000\,000}$ umwandelt; vom Radium dagegen würde sich der bei weitem größte Teil des Elementes schon in einem Zeitraum disintegrieren, der kürzer ist als der geschichtlich bekannte.

Der zweite Unterschied zwischen den beständigen Formen der Materie, mit denen die chemischen Methoden arbeiten, einerseits und den unbeständigen Formen, mit denen wir es bei der Radioaktivität zu tun haben, andererseits ist folgender: Es gibt keine Grenze für die Menge irgend eines der beständigen Elemente, die angehäuft und mit der gearbeitet werden kann; es besteht aber eine sehr wesentliche Grenze für den Betrag irgend eines unbeständigen oder radioaktiven Elementes, der angehäuft werden kann. Wenn jemand Fossilien sammelt und durchschnittlich täglich zehn findet, so wird er am Ende des Jahres 3650 Fossilien haben. Wenn er indessen in demselben Maße Schmetterlingspuppen sammelt, so wird seine Sammlung am Ende des Jahres nicht 3650 Stück betragen, denn nach einiger Zeit werden sich die Puppen in Schmetterlinge verwandeln, und wie lange er sich auch abmühen mag, so wird doch bald die Zeit kommen, wo jeden Tag ebensoviele Puppen zu Schmetterlingen werden, wie er täglich seiner Sammlung zufügt, und alsdann wird die Anzahl der Puppen konstant bleiben. Dieser Gleichgewichtspunkt wird offenbar um so eher erreicht werden, je kürzer die durchschnittliche Lebensdauer der in Frage stehenden Puppe ist. Durchaus ähnliche Betrachtungen gelten für die unbeständigen Elemente. Der wirkliche Grund dafür, daß man bisher niemals Polonium in wägbaren Mengen erhalten hat, trotzdem man ungeheure Mengen Pechblende auf Polonium verarbeitet hat, ist der, daß seine mittlere Lebensdauer, im Gegensatz zu der des Radiums, nur einige wenige Monate beträgt. Es ist also nicht nur weniger Polonium als Radium in der Pechblende enthalten, sondern es wird auch, da doch der Abscheidungsprozeß Zeit erfordert, ebenso schnell wieder verschwinden, wie es angesammelt werden kann. Aus diesem Grunde ist es zu bedauern, daß die angestrengte Arbeit, welche man aufgewendet hat, um genügend Polonium zur Bestimmung seines Spektrums und seines Atomgewichtes zu erhalten, daß diese Arbeit nicht auf das Problem verwandt worden ist, die Natur des Produktes zu bestimmen, und festzustellen, ob es, wie vermutet worden ist, Wismut oder Blei ist.

In irgendeiner Umwandlungsreihe, in der sich die Produkte beständig mit dem erzeugenden Element zusammen anhäufen, wird der Zeitpunkt eintreten, daß die Anzahl der Atome jedes der Zwischenprodukte der Anzahl der zerfallenden Produkte gleich wird, und dann wird die sich ansammelnde Menge sich nicht weiter ändern. Die lang-

lebigeren Formen werden sich zu größeren Beträgen anhäufen als die kurzlebigen, aber es wird im ersten Falle mehr Zeit erforderlich sein, bis der Gleichgewichtszustand erreicht sein wird.

Wenn somit Lösungen von Radium oder Thorium in geschlossenen Flaschen enthalten sind, so wird die Emanation, welche sich in der Flasche mit Thorium ansammelt, ihr Maximum in einigen wenigen Minuten erreichen, und danach kann sich keine Emanation mehr ansammeln, wie lange man auch die Flasche verschlossen halten mag; es zerfällt nämlich in einer Sekunde ebensoviel wie in einer Sekunde gebildet wird. Bei der Radiumlösung hingegen wird die sich ansammelnde Menge täglich zunehmen, und das Maximum oder der Gleichgewichtszustand wird erst einige Wochen, nachdem die Flasche verschlossen wurde, erreicht werden.

Wenn indessen das Ende der Umwandlungsreihe erreicht ist, so häuft sich eine unbegrenzte Menge an, da sich ja das letzte Zerfallsprodukt nicht wieder verändert; unter der Voraussetzung also, daß man hinreichend lange zu warten vermag, wird man schließlich eine genügende Menge erhalten, um sie mit Hilfe der gewöhnlichen chemischen Analyse nachzuweisen. In vielen Fällen würden jedoch Jahrhunderte verstreichen müssen, bis man so weit gelangen würde.

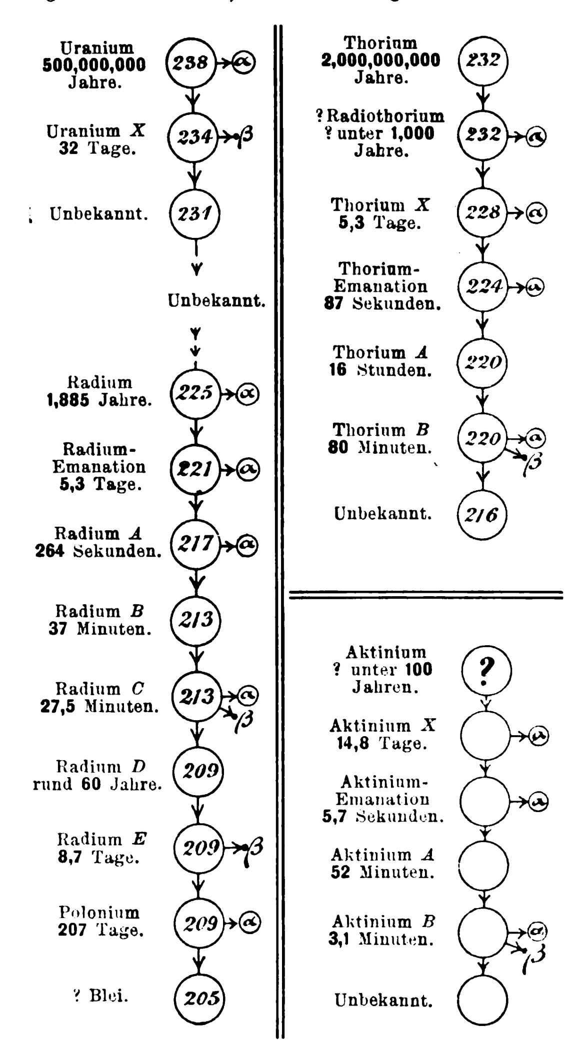
Glücklicherweise gibt es eine indirekte Methode, die Natur der Endprodukte zu zeigen. Jene Prozesse sind unausgesetzt während vergangener Jahrtausende in der Erde vor sich gegangen, und wenn wir daher das zerfallende Element bis zu seiner natürlichen Quelle, dem Mineral, in welchem es auftritt, zurück verfolgen, so werden wir erwarten dürfen, daselbst die Endprodukte jahrtausendelanger früherer Anhäufung zu finden. Die kurzlebigen wie die langlebigen Zwischenformen, und das beständige Endprodukt, sie alle werden in nachweisbaren Mengen in dem natürlichen Mineral vorhanden sein als unveränderliche Begleiter des radioaktiven Elementes. Lange, bevor die Erzeugung von Helium aus den radioaktiven Elementen experimentell festgestellt worden war, hatte man auf diese Weise bereits deutliche Anzeichen dafür erhalten, daß das Helium eines der Endprodukte der radioaktiven Umwandlungen sein müsse, weil es stets in den Mineralien gefunden wird, welche die radioaktiven Elemente enthalten, und eben nur in diesen Mineralien. Beschränken wir uns auf die uraniumhaltigen Mineralien, so werden wir in der Lage sein, andere ständige Begleiter zu unterscheiden. Verfolgen wir den breiten Weg, der von den Curies und späteren Forschern in emsiger Arbeit ausgetreten ist, so werden wir das Radium, das Polonium und das Blei gleichfalls als

ständige Begleiter des Uraniums wiederfinden. Wir haben gesehen, daß die mittlere Lebensdauer des Radiumatoms von der Größenordnung 1000 Jahre und die des Poloniumatoms ungefähr 7 Monate ist. Wenn wir annehmen, daß Radium und Polonium zwei langlebige Übergangsformen in der Umwandlungsfolge des Uraniums sind, so verschwinden die Schwierigkeiten, welche bereits entstanden im Hinblick auf die fortgesetzte Existenz dieser Elemente in der Gegenwart. Diese Ansicht ist nunmehr experimentell bewiesen. Man hat das Entstehen von Radium in Uraniumlösungen beobachtet, welche vollständig davon befreit worden waren. Außerdem ist für alle Uraniummineralien festgestellt worden, daß das Verhältnis zwischen dem Uraniumgehalt und dem Radiumgehalt in ihnen konstant ist. Die Pechblende von Joachimstal ist nur deshalb ausnahmsweise reich an Radium, weil sie ein sehr reines Uraniummineral ist. Es wird sonach nach Verlauf von nur wenigen Tausend Jahren das in einem uraniumhaltigen Mineral vorhandene Radium den Gleichgewichtszustand erreicht haben. Es wird dann ebensoviel davon zerfallen, wie aus dem Uranium durch dessen Zerfall erzeugt wird. Da der letztere Prozeß ungefähr Millionen Mal langsamer verläuft als der erste, so wird das Verhältnis im Gleichgewichtszustand etwa einen Teil Radium auf Millionen Teile Uranium betragen. Das experimentell gefundene Verhältnis ist genau 0,72 Gramm Radium auf eine Tonne Uranium. Die Identität von Radium G und Blei bleibt noch unbewiesen. Außerdem hat man Anzeichen gefunden für das Vorhandensein mehrerer langlebiger Übergangsformen zwischen Uranium (238) und Radium (225), und nach diesen Zwischenstufen wird jetzt geforscht.

Die nachstehende Figur stellt die besprochene Umwandlungsreihe dar, soweit sie gegenwärtig bekannt ist. Die Kreise bezeichnen die schrittweise gebildeten Atome, die Pfeile den Charakter der ausgesandten strahlenden Teilchen, die Zahlen in den Kreisen das wahrscheinliche Atomgewicht und die Zahlen links die mittlere Lebensdauer des Atoms. Die Beziehung zwischen dieser Reihe und der daneben wiedergegebenen Reihe für das Thorium, sowie der Stellung des Aktiniums, diese Beziehung bildet eines der noch ungelösten Probleme der Gegenwart. Es möchte scheinen, als hätten wir bereits einigen Grund zu der Annahme, daß ein zu dem Prozeß der Umwandlung entgegengesetzter Prozeß gleichzeitig mit diesem verläuft und auch die Menge der Mutterelemente aufrecht erhält; indessen ist dieses Gebiet zur Zeit noch eine terra incognita.

Es entsteht nun die Frage: Inwieweit ist die Anwendung dieser Prinzipien auf die radioaktiven Elemente beschränkt, und wie weit sind

wir berechtigt, ähnliche Gedankenreihen auf die Erklärung analoger Erscheinungen bei den inaktiven Elementen auszudehnen? Wir wollen einmal zu vergessen versuchen, daß unser eigenes Leben durchschnitt-




lich weniger als sechzig Jahre währt, und daß der gesamte Zeitraum, den unsere Geschichtsschreibung umfaßt, kaum ebenso viele Jahrhunderte enthält, und wir wollen annehmen, daß Prozesse, ähnlich wie die vorstehend beschriebenen, viele Millionen von Jahren hindurch in un-

ablässiger Folge verlaufen sind. Sind wir zu der Annahme berechtigt, daß das seltene oder reichliche Vorkommen eines Elementes in der Erde heutzutage ein Maß ist für seine relative Beständigkeit? Wird die Menge von Elementen, welche, wie das Radium, mehr hinsichtlich ihrer Konzentration als ihrer absoluten Menge nach selten zu sein scheinen (und zu dieser Klasse gehören viele, wie das Indium in der Zinkblende und das Thallium in Eisenpyriten, und, wie ich noch eingehender zu erweisen hoffe, das Gold in den goldhaltigen Mineralien), wird die Menge dieser Elemente, so frage ich, bestimmt durch ein Gleichgewicht zwischen dem Betrage, der erzeugt wird, und dem Betrage, der sich wieder umwandelt? Wir haben hier einen Punkt erreicht, wo uns die direkten experimentellen Wissenschaften nicht viel Hoffnung auf eine unmittelbare Antwort gewähren, und wir sehen uns auf die indirekten Beweise verwiesen, welche uns zu Gebote stehen.

So viel aber ist jedenfalls klar: In erster Linie ist es keineswegs notwendig, daß die Umwandlung eines Elements von einer derartigen Energieabgabe begleitet sein muß, wie sie sich in der Radioaktivität zu erkennen gibt. Wenn das Heliumatom wie das Geschoß aus einer Flinte, den größten Teil der Energie der Explosion mit sich fortführt und in sich selbst einen durchdringungsfähigen und daher nachweisbaren Typus der Strahlung darstellt, so ist der Grund dafür der, daß das Heliumatom so leicht ist im Vergleich mit dem Restatom. Alle Arbeiten der jüngsten Zeit deuten darauf hin, daß wir es sozusagen einem glücklichen Zufall zu danken haben, daß der als Radioaktivität bekannte Effekt überhaupt entdeckt wurde. Einerseits ist durch die von Rutherford gewonnenen Ergebnisse deutlich erwiesen, daß die strahlenden Teilchen, welche während des Zerfalls des Atoms ausgesandt werden, falls sie mit nur wenig geringerer Geschwindigkeit ausgeschleudert werden würden, als es tatsächlich der Fall ist, daß sie dann weder die Luft ionisieren, noch auf die photographische Platte einwirken, noch Fluoreszenz erregen, kurzum überhaupt keine Wirkung hervorrufen würden, die wir mit unseren Instrumenten nachzuweisen vermöchten. Es ist sicher, daß rings um uns überall atomistische Zerfallsprozesse unter den gewöhnlichsten Elementen vor sich gehen können, in Verhältnissen, vergleichbar den beim Uranium auftretenden, welche aber trotzdem jenseits der äußersten Grenzen unseres Wahrnehmungsvermögens liegen. Die Arbeiten von Bragg zeigen deutlich, daß die Hoffnung, eine solche Umwandlung durch eine Aufladung der Materie nachweisen zu können, eine trügerische ist. Rutherford hat auch nachgewiesen, daß Umwandlungen, welche nicht von nachweisbarer

Strahlung begleitet werden, („strahlenlose Umwandlungen") in mehreren Fällen auftreten. Diese lassen sich dann, und nur dann nachweisen, wenn vor ihnen und nach ihnen Umwandlungen vor sich gehen, bei denen nachweisbare Strahlungen ausgesandt werden.

Des weiteren liegt die chemische Überlegung vor, mit welcher ich meine Ausführungen eröffnet habe. Das Baryum ist dem Radium so überaus ähnlich, daß man unmöglich glauben kann, sie seien ihrer Struktur nach nicht ähnlich. Das Radium hat das höhere Atomgewicht und infolgedessen einen größeren Vorrat innerer Energie, aber keineswegs einen unverhältnismäßig größeren. Die innere Energie der Atome zeigt sich nur dann, wenn die Struktur zerfällt. Aus chemischen Gründen ist die Annahme unmöglich, daß nur die radioaktiven Atome diesen ungeheuren Energievorrat besitzen. Die Stabilität aller Atome gegen äußere Kräfte aller Art, wie sie sich in der Tatsache kundgibt, daß bis heute jede künstliche Umwandlung unmöglich ist, diese Stabilität zeigt uns, daß die mit der inneren Struktur aller Atome verbundene Energie von höherer Größenordnung sein muß als die mit dem Molekül verbundene.

Eine interessante Deduktion können wir in unserem gegenwärtigen Stadium machen: Wir können zwar bisher nicht ein Metall in ein anderes umwandeln, aber wir wissen sehr wohl, weshalb dies niemals gelungen ist. Ich habe bisher wenig über die Energieverhältnisse der Radioaktivität gesagt, die in mancher Hinsicht interessanteste und wichtigste Seite der neuen Entdeckungen. Radium entwickelt aus jedem Grammgewicht stündlich eine Wärmemenge von hundert Kalorien, und da sich in einem Jahre nur der tausendste Teil des Radiums umwandelt, so folgt daraus, daß die gesamte bei der vollständigen Umwandlung eines Grammes Radium entwickelte Energie ungeheuer groß sein muß. Dieselbe ist in roher Annäherung etwa millionenmal so groß wie die von einer gleichen Gewichtsmenge Kohle bei der Verbrennung abgegebene. Wenn die 30 Milligramm Radium, die Sie hier sehen, sich plötzlich ganz umwandeln würden, so würde die entstehende Wirkung etwa der Explosion eines Zentners Dynamit gleichkommen. Uranium erzeugt bei seinem vollständigen Zerfall Radium, und folglich muß die dabei entwickelte Energiemenge um so viel größer sein als die vom Radium abgegebene, als das Ganze größer ist als der Teil. Könnten wir durch künstliche Hilfsmittel den Zerfall von Radium oder Uranium beschleunigen, so würden wir einerseits die Umwandlung eines schwereren Elements in leichtere ausgeführt haben und andererseits eine Energiequelle zur Ausnutzung verfügbar gemacht haben, welche mil-

lionenmal gewaltiger ist als jede gegenwärtig bekannte. Die bereits ausgeführte Überlegung zeigt uns, daß wenn es uns gelingen würde, Uranium durch künstliche Hilfsmittel umzuwandeln, daß wir dann kaum daran zweifeln dürften, dieselben Hilfsmittel auch auf die anderen Elemente anwenden zu können. Es würde daher der Energievorrat unerschöpflich sein. Sehen wir aber einmal, was die Versuche des alten Alchemisten enthalten. Wenn dieser trachtete, ein schweres Element, wie Gold, aus einem leichteren, etwa Silber, aufzubauen, so versuchte er sich an einer nutzlosen Aufgabe. Offen gesagt, selbst wenn dies ausführbar wäre, würde es unmöglich rentabel sein. Die verbrauchte Energie würde weit mehr kosten, als der Wert des erzeugten Goldes betragen würde. Die Energie einiger Hundert Tonnen Kohle müßte an eine Unze Silber gewandt werden, um sie in Gold zu verwandeln. Die Energie besitzt einen Marktwert so gut wie Gold, wie jeder bestätigen kann, der eine Rechnung für Elektrizität zu zahlen hat. Wir können also diesen Fall verlassen. Wenn dagegen der alte Alchemist versuchte, Gold aus einem schwereren Element darzustellen, wie etwa aus Blei, so würde der Erfolg, falls er überhaupt gelungen wäre, die habgierigsten Träume weit übertroffen haben. Nicht nur, daß wir das Gold aus dem Blei gewonnen haben würden, es wäre auch ein Energievorrat entbunden worden sein von weit größerem inneren und kommerziellen Wert als das Gold. Da er dies nicht ahnte, so war es vielleicht sein guter Stern, daß ihm der Erfolg versagt blieb; sonst hätte ihn vielleicht das Schicksal jenes Chemikers ereilt, von dem die Sage erzählt, er habe einen neuen Explosivstoff entdeckt, aber das Geheimnis desselben habe nie jemand erfahren, denn der Chemiker und sein Laboratorium seien zugleich mit der Entdeckung von der Erde verschwunden. Tatsächlich hat der Alchemist bei seinem Bestreben, mit seinen armseligen Hilfsmitteln Blei in Gold zu verwandeln, sich an einer Aufgabe versucht, die nicht minder hoffnungslos war, als wenn ein Mann versuchen würde, ein Panzerschiff mittels eines Zündhütchens zu zerstören. Es ist wichtig, sich gegenwärtig zu halten, daß selbst, wenn uns jemals hinreichend kräftige Hilfsmittel zu Gebote stehen würden, um die Umwandlung von Blei in Gold zu bewerkstelligen, daß dann das Gold nur ein bloßes Nebenprodukt sein würde, und daß die verfügbar gemachte Energie die wahre Goldmine sein würde.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 15. März 1906.)

## Berichte.

# Über die Elektronentheorie des Galvanismus und der Wärme.[1])

Von **Eduard Riecke.**

Wenn man die Geschichte der Wissenschaft betrachtet, so erkennt man eine gewisse Summe sich wiederholender Anschauungen, welche je nach der Phase der Entwicklung wechselnd sinken, wechselnd thronen. Die Epoche Maxwells führte zu der Vorstellung eines Kontinuums, dessen nach Zeit und Raum veränderliche Zustände durch die von Hertz und von Boltzmann mit poetischem Schwunge gefeierten Formeln verbunden werden. Überraschend schnell ist die Maxwellsche Theorie aus dem Mittelpunkte unseres Interesses durch die anderen Gedankenreihen verdrängt worden, die sich an die Vorstellungen von den Ionen und Elektronen knüpfen. In der dem Fortschreiten auf einer Spirale gleichenden Entwicklung der Wissenschaft haben wir damit eine Windung durchlaufen; wir sind, bereichert durch alles, was die Zwischenzeit hinzugefügt hat, bereichert vor allem durch die Maxwellsche Theorie selber, zurückgekehrt zu den Anschauungen Wilhelm Webers. Freilich spricht Weber nicht von Elektronen und Ionen, sondern von positiv und von negativ elektrischen Molekülen; er schreibt ihnen aber Masse zu und betrachtet im allgemeinen die Masse der positiven Teilchen als verschieden von der der negativen. Durch Vereinigung von positiven und von negativen elektrischen Molekülen entstehen die chemischen Moleküle oder Atome, ihre wechselseitige Gravitation erklärt sich auf Grund der Mossottischen Hypothese. Vor allem aber hat Weber den Grund gelegt für unsere heutigen Anschauungen von der Leitung der Elektrizität und der Wärme in Metallen.

In der im Jahre 1862 veröffentlichten Abhandlung „zur Galvanometrie" hat er die Anschauung begründet, daß Wärmeenergie in Metallen nichts anderes sei, als kinetische Energie von elektrischen Molekülen, die sich frei in den Zwischenräumen der

---

1) Vortrag gehalten auf der Versammlung deutscher Naturforscher in Meran, 25. September 1905

ponderablen Moleküle bewegen. Weiter ausgeführt hat Weber diesen Gedanken in einer Abhandlung „Über die Bewegung der Elektrizität in Körpern von molekularer Struktur“ und in einer nachgelassenen Arbeit „Elektrodynamische Maßbestimmungen, insbesondere über den Zusammenhang des elektrischen Grundgesetzes mit dem Gravitationsgesetze.“ Die Grundvorstellung wird dahin vereinfacht, daß nur den positiv elektrischen Molekülen Beweglichkeit zugeschrieben wird; die negativen gelten als fest verbunden mit den Atomen der Metalle. Auf Grund dieser Annahme hat Weber insbesondere die Theorie des galvanischen Widerstandes der Metalle behandelt; er hat für diesen zwei verschiedene Formeln entwickelt, die beide durch Rechenfehler entstellt sind und zu Vergleichung mit Tatsachen der Beobachtung keine Möglichkeit bieten. Dasselbe gilt auch von einer Arbeit von Giese „Grundzüge einer einheitlichen Theorie der Elektrizitätsleitung“. Giese sucht die Vorstellung zu begründen, daß die metallische Leitung, ebenso wie die der Elektrolyte, auf der Bewegung von Ionen beruhe. Greifbare theoretische Folgerungen hat er aus dieser Vorstellung nicht entwickelt. Einen wesentlichen Fortschritt haben erst die von mir im Jahre 1898 und von Drude im Jahre 1900 veröffentlichten Arbeiten gebracht. Ich berichte zunächst über die beiden gemeinsamen, dann über die sie unterscheidenden Annahmen.

1. Die Grundlagen der Theorie. Im Innern der Metalle existiert die Elektrizität in atomistischer Verteilung. Die einzelnen untrennbaren elektrischen Mengen wollen wir mit dem vielleicht etwas veralteten Namen der elektrischen Teilchen bezeichnen. Wir nehmen dann an, daß alle diese Teilchen dieselbe positive oder negative Ladung besitzen, daß diese Ladung gleich dem elektrischen Elementarquantum, d. h. gleich $4{,}7 \times 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten nach Planck, gleich $3 \times 10^{-10}$ Einheiten nach J. J. Thomson sei. In jedem Volumelement seien eben so viel positive als negative Teilchen vorhanden. Von diesen kann ein Teil an die ponderablen Moleküle gebunden, ein anderer frei sein; für die Vorgänge der galvanischen Strömung und der Wärmeleitung kommen nur die freien Teilchen in Betracht. Ihre räumliche Dichte ist in verschiedenen Metallen verschieden; in einem und demselben Metalle hängt sie von der Temperatur ab; der Temperaturkoeffizient kann aber bei verschiedenen Metallen ein verschiedener sein. In den intermolekularen Zwischenräumen bewegen sich die elektrischen Teilchen ebenso wie die Moleküle eines Gases. Verschiedenartige Teilchen unterscheiden sich durch das Verhältnis zwischen Ladung und Masse, durch ihre moleku-

lare Geschwindigkeit, durch ihre Weglänge. Bei einer und derselben Teilchenart ist in verschiedenen Metallen die Weglänge verschieden. Die lebendige Kraft, welche die freien elektrischen Teilchen bei ihrer molekularen Bewegung besitzen, ist proportional der absoluten Temperatur; wir setzen sie gleich $\alpha T$. Die Annahmen über den Faktor $\alpha$, die lebendige Kraft der Teilchen bei der absoluten Temperatur 1, bilden einen ersten wichtigen Unterschied zwischen meiner Theorie und der später von Drude entwickelten. Ich habe über den Wert von $\alpha$ keine bestimmte Voraussetzung gemacht; ich habe die Möglichkeit zugelassen, daß $\alpha$, wenn auch in geringem Grade, selber noch von der Temperatur abhänge. Im übrigen versuchte ich, unabhängig von jeder besonderen Annahme, aus den Beobachtungsdaten die Werte von $\alpha$ für die positiven und für die negativen Teilchen zu berechnen. Dagegen hat Drude von vornherein in sehr glücklicher Weise die Annahme eingeführt, daß der Faktor $\alpha$ für die bewegten elektrischen Teilchen denselben Wert habe, wie für die Moleküle der Gase, daß er den Charakter einer universellen Konstanten besitze. Beweisen läßt sich jene Annahme mit den gewöhnlichen Mitteln der kinetischen Theorie nicht; das folgt im Grunde schon aus dem Umstande, daß die Energie eines bewegten elektrischen Teilchens nicht bloß von dem Quadrate, sondern auch von höheren Potenzen der Geschwindigkeit abhängt. Dementsprechend wird eine auf allgemeinerer Grundlage aufgebaute kinetische Theorie wahrscheinlich zu dem Resultate führen, daß die Sätze der Gastheorie für die Bewegung elektrischer Teilchen einer Modifikation bedürfen. Solange aber eine solche Theorie fehlt, scheint die Annahme von Drude in hohem Maße geeignet, die komplizierten Formeln zu vereinfachen und ein übersichtliches, wenn auch nur näherungsweise richtiges Bild der Erscheinungen zu liefern.

Ein zweiter Unterschied zwischen meiner Theorie und der von Drude liegt in unseren Voraussetzungen über die molekulare Bewegung der elektrischen Teilchen. Ich habe angenommen, daß ihre Dichte gegenüber der Dichte der ponderablen Moleküle sehr klein sei, so daß nur Stöße der elektrischen Teilchen gegen die ponderablen Moleküle in Betracht kommen. Drude dagegen verwendet die gewöhnlichen Formeln der kinetischen Gastheorie, d. h., er berücksichtigt nur die Stöße, welche die elektrischen Teilchen unter sich ausüben und erleiden.

2. Das Gesetz der Wärmeleitung. Den ersten Gegenstand unserer Untersuchung bildet das Gesetz der Wärmeleitung. Wir halten

uns dabei an die Vorstellung, daß das Metall einen Zylinder erfülle, dessen vertikal gestellte Achse die $z$-Achse eines rechtwinkeligen Koordinatensystems bilde. In jeder zu der $z$-Achse senkrechten Ebene sei die Temperatur konstant, sie nehme aber von unten nach oben in stetiger Weise zu. Betrachten wir nun an irgend einer Stelle des Zylinders ein Flächenelement $\omega$, dessen Ebene senkrecht steht zu der $z$-Achse. Die molekulare Bewegung führt elektrische Teilchen von oben und von unten her durch das Element hindurch. Aber die von oben kommenden bringen eine größere lebendige Kraft mit sich als die von unten durch $\omega$ hindurch nach oben gehenden. Im ganzen muß ein Transport von kinetischer Energie, d. h. von Wärme durch das Element $\omega$ stattfinden und zwar im Sinne der fallenden Temperatur. Modifizierend wirkt auf den Vorgang, daß nach der von uns gemachten Annahme die Dichte der freien elektrischen Teilchen von der Temperatur abhängt. Es ist natürlich nicht möglich, im Rahmen dieses Vortrages auf Einzelheiten der Rechnung einzugehen; wir müssen uns begnügen mit der Angabe der Resultate.

Ich habe bei meiner Untersuchung nur mit zwei Arten von elektrischen Teilchen gerechnet, mit positiven und mit negativen; Drude hat von vornherein die Möglichkeit berücksichtigt, daß eine größere Zahl von Teilchenarten existiere, die sich voneinander durch die spezifische elektrische Ladung, die molekulare Geschwindigkeit und Weglänge unterscheiden. Wir wollen uns im folgenden an die allgemeinen Annahmen von Drude halten. Man kann nun jeder einzelnen Teilchenart ein besonderes Leitvermögen für die Wärme zuschreiben; die Leitfähigkeit des Metalles selber ist dann gleich der Summe der Leitvermögen der in ihr enthaltenen Teilchenarten. Wir haben darnach nur anzugeben, wie das Leitvermögen einer einzelnen Teilchenart von ihren molekularen Verhältnissen abhängt. Sehen wir fürs erste davon ab, daß die Dichte der Teilchen mit der Temperatur sich ändert, so ergibt sich folgendes. Das Leitvermögen einer Teilchenart ist proportional ihrer Dichte $N$, proportional der lebendigen Kraft $\alpha$ bei der absoluten Temperatur 1, proportional endlich dem Produkte $u\,l$ aus der molekularen Geschwindigkeit und aus der molekularen Weglänge der Teilchen. Berücksichtigt man die Abhängigkeit der Teilchendichte von der Temperatur, so tritt dazu noch ein Korrektionsglied; dieses hat aus einem später zu berührenden Grunde bei mir und bei Drude eine etwas verschiedene Form angenommen. Gemeinsam ist unseren Formeln der Umstand, daß jenes Korrektionsglied die absolute Temperatur als Faktor enthält. Es möge die etwas einfachere, aus meiner

Theorie folgende Formel für das Leitvermögen $\lambda$ einer Teilchenart angegeben werden:

$$\lambda = \frac{1}{x}\frac{N_0\,\alpha\,u\,l}{A}\left(1+\frac{2}{3}\beta\,T\right).$$

Hier bezeichnet $A$ das mechanische Äquivalent der Wärme, $\beta = \frac{d\log N}{d\,T}$ den Temperaturkoeffizienten der Teilchendichte; $x$ eine Zahl, deren Wert vorläufig unbestimmt bleiben möge, da verschiedene Berechnungsarten zu verschiedenen Werten von $x$ führen. Für das Wärmeleitvermögen des Metalles ergibt sich:

$$k = \frac{1}{x\,A}\,\Sigma\,\alpha\,N_0\,u\,l\left(1+\frac{2}{3}\beta\,T\right),$$

ein Ausdruck, der sich noch vereinfacht, wenn man mit Drude $\alpha$ als eine universelle Konstante betrachtet.

3. Die Mitführung der Elektrizität. Wir wenden uns nun zu einer eigentümlichen Begleiterscheinung des Wärmestromes. Elektrische Teilchen, die durch ein Flächenelement unseres Metallzylinders hindurchgehen, führen nicht bloß lebendige Kraft, sondern vor allem auch elektrische Ladung mit sich. Jeder Wärmestrom muß daher verbunden sein mit einem elektrischen Strome; die Stärke des elektrischen Stromes muß der des Wärmestromes proportional sein. Mitführungszahl für Elektrizität wollen wir nach Kohlrausch den Faktor nennen, mit dem wir den Wärmestrom multiplizieren müssen, um den zu ihm gehörenden galvanischen Strom zu erhalten. Ebenso wie wir die Leitfähigkeit des Metalles für Wärme additiv zusammensetzen konnten aus den Leitvermögen der einzelnen Teilchenarten, so können wir auch die Mitführungszahl für Elektrizität zusammensetzen aus den entsprechenden Mitführungszahlen der Teilchenarten. Diese sind proportional der Ladung $\varepsilon$ der Teilchen, proportional ihrer Dichte, sowie dem Produkte aus molekularer Geschwindigkeit und molekularer Weglänge; umgekehrt proportional dem Wärmeleitvermögen des Metalles und der absoluten Temperatur. Berücksichtigt man die Abhängigkeit der Teilchendichte von der Temperatur, so tritt dazu noch ein Korrektionsglied, das von dem Temperaturkoeffizienten der Teilchendichte abhängt, aber die absolute Temperatur nicht explicite enthält. Die Rechnung gibt für die Mitführungszahl $\omega$ für Elektrizität den Wert:

$$\omega = \frac{1}{3\,x\,T} \times \frac{\Sigma\,\varepsilon\,N_0\,u\,l\,(1+2\,\beta\,T)}{c\,k} = \frac{A}{3\,T\,c}\cdot\frac{\Sigma\,\varepsilon\,N_0\,u\,l\,(1+2\,\beta\,T)}{\Sigma\,\alpha\,N_0\,u\,l\left(1+\frac{2}{3}\beta\,T\right)}.$$

Hier bezeichnet $c$ die Lichtgeschwindigkeit; es ist ferner vorausgesetzt, daß der galvanische Strom in elektromagnetischem Maße gemessen werde.

Die vorhergehende Betrachtung bedarf, wie man leicht sieht, einer gewissen Einschränkung. Bei einem Metallzylinder, dessen beide Enden isoliert sind, wird der elektrische Strom, der mit dem Wärmestrome zunächst sich verbindet, eine Ladung der Enden erzeugen, welche so lange wächst, bis jener Strom verschwunden ist. Bei einem an beiden Enden isolierten Zylinder wird also eine elektromotorische Kraft in der Richtung seiner Achse auftreten, welche bewirkt, daß durch jeden Querschnitt in der Richtung von dem warmen zu dem kalten Zylinderende gleichzeitig ebensoviel positive als negative Teilchen übertreten, so daß wohl ein Transport von lebendiger Kraft, aber kein Transport von elektrischer Ladung stattfindet. Es ist aber klar, daß dieser Umstand auf die Menge der transportierten Wärme von Einfluß sein muß. Dementsprechend hat man also zwischen zwei verschiedenen Wärmeleitvermögen eines Metalles zu unterscheiden; das früher betrachtete $k$ gilt für den Fall eines mit einem elektrischen Strome verbundenen Wärmestromes, das andere für den Fall eines reinen Wärmestromes. Die Verschiedenheit der von Drude und von mir gegebenen Formeln beruht zum Teil darauf, daß ich das Wärmeleitvermögen mit elektrischem Strome benutzt habe, wo Drude das Leitvermögen ohne Strom einführt.

4. Die galvanische Strömung. Wir gehen nun über zu der zweiten Aufgabe, der Untersuchung des Einflusses, den ein konstantes elektrisches Feld auf die molekulare Bewegung der elektrischen Teilchen ausübt, einer Untersuchung, deren Ziel natürlich durch die Ableitung des Ohmschen Gesetzes gebildet wird.

Die Sache scheint zunächst einfach genug zu sein. In der Zeit $\frac{l}{u}$, welche ein elektrisches Teilchen braucht, um die molekulare Weglänge $l$ zu durchlaufen, unterliegt es der Wirkung der konstanten elektrischen Kraft $\varepsilon\mathfrak{E}$, wo wir unter $\mathfrak{E}$ die Feldstärke verstehen. Ist die Masse des Teilchens gleich $\mu$, so ist seine mittlere Geschwindigkeit in der Richtung der elektrischen Kraftlinien gleich $\frac{1}{2}\cdot\frac{\varepsilon\mathfrak{E}}{\mu}\cdot\frac{l}{u}$. Jedes Teilchen führt die Ladung $\varepsilon$ mit sich; ist also ebenso, wie früher $N$ die Dichte der betrachteten Teilchenart, so ist die Menge von Elektrizität, welche von ihr in 1 Sek. durch die Einheit des Querschnittes

in der Richtung der Kraft $\mathfrak{E}$ geführt wird, d. h. die Stromstärke in elektrostatischem Maße, gleich

$$\frac{1}{2}\frac{N\varepsilon^2 l}{\mu u}\cdot\mathfrak{E} = \frac{1}{4}\frac{N\varepsilon^2 l u}{\alpha T}\,\mathfrak{E}.$$

An Stelle des elektrostatischen Maßes führen wir das elektromagnetische ein. Die auf die Länge von 1 cm wirkende elektromotorische Kraft sei in elektromagnetischem Maße gleich $e$, dann wird die mittlere Geschwindigkeit $\frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{c\mu}\cdot\frac{l}{u}\cdot e$. Den Faktor, mit dem die elektromotorische Kraft hier multipliziert wird, bezeichnen wir, ebenso wie in der Theorie der Elektrolyse, als die absolute Beweglichkeit der betreffenden Teilchenart. Man übersieht dann leicht, daß diese absolute Beweglichkeit durch den folgenden Ausdruck dargestellt wird: $U = \frac{1}{4}\frac{\varepsilon l u}{c\alpha T}$.

Die absolute Beweglichkeit $U$ bezeichnet dabei, ebenso wie in der Elektrolyse, die Geschwindigkeit der Teilchen in dem Falle, wo auf die Einheit der Länge die Einheit der elektromotorischen Kraft nach elektromagnetischem Maße wirkt. Die Dichte der elektrischen Strömung, welche durch die betrachtete Teilchenart erzeugt wird, ist gleich der Teilchendichte, multipliziert mit der Ladung $\varepsilon$, mit der absoluten Beweglichkeit und mit der auf die Längeneinheit reduzierten elektromotorischen Kraft. Der ganze in dem Metalle durch die elektromotorische Kraft erzeugte Strom ist gleich der Summe der Ströme, die den einzelnen Teilchenarten entsprechen. Messen wir auch den Strom in elektromagnetischem Maße, so wird:

$$i = \frac{1}{c}\left\{\Sigma\,\varepsilon\,N\,U\right\}\cdot e,$$

oder ausführlicher:

$$i = \frac{\varepsilon^2}{4c^2T}\left\{\sum\frac{Nlu}{\alpha}\right\}\cdot e.$$

Die galvanische Leitfähigkeit des Metalles ist daher durch den Ausdruck gegeben:

$$\gamma = \frac{\varepsilon^2}{4c^2T}\sum\frac{Nlu}{\alpha}.$$

Gegen die einfache Ableitung, die wir hiermit gegeben haben, kann man nun ein gewisses Bedenken erheben. Betrachten wir die Weglänge und die Geschwindigkeit der elektrischen Teilchen als konstant, so gelangen Teilchen, die im selben Momente von derselben Stelle ausstrahlen, nach Verlauf der Stoßzeit auf die Oberfläche einer

Kugel, wenn keine störende Kraft vorhanden ist. Wenn dagegen eine konstante elektrische Kraft wirkt, so gelangen die Teilchen in derselben Zeit auf eine kugelförmige Fläche, welche in der Richtung der Kraft über die Oberfläche der Kugel hinausragt, in der entgegengesetzten Richtung von der Kugel umschlossen wird. Eine gewisse Zahl von Teilchen wird also noch gar nicht zum Zusammenstoße mit einem Metallatom gelangt, eine andere Anzahl schon über einen solchen Zusammenstoß hinübergeeilt sein. Man wird durch diese Überlegung dazu geführt, die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen zu berechnen, mit Rücksicht auf die Zeit, welche sie im elektrischen Felde brauchen, um auf der gekrümmten Bahn die Oberfläche einer Kugel zu erreichen, die von dem Ausgangspunkte aus mit der Weglänge als Halbmesser beschrieben wird. Allein nun zeigt sich, daß die Berechnung gar nicht mehr allgemein durchzuführen ist. Man muß sich beschränken auf den Fall, daß die beiden, im vorhergehenden erwähnten Flächen voneinander nur sehr wenig verschieden sind. Dann führt die Rechnung im wesentlichen zu denselben Resultaten, wie das zu Anfang geschilderte Verfahren, nur der Zahlenfaktor wird ein anderer. Mit Rücksicht hierauf werden wir auch in der Formel für die galvanische Leitfähigkeit einen unbestimmten Zahlenfaktor $y$ einführen und schreiben:

$$\gamma = \frac{\varepsilon^2}{y c^2 T} \sum \frac{N l u}{\alpha}.$$

5. Die Mitführung der Wärme. An die Betrachtung der galvanischen Strömung knüpft sich eine Bemerkung, welche der bei der Wärmeleitung gemachten vollkommen analog ist. Die elektrischen Teilchen führen nicht bloß Ladung mit sich, sondern auch lebendige Kraft. Der Strom einer Teilchenart ist nicht bloß ein Strom von Elektrizität, sondern auch ein Strom von Wärme. Mit der elektrischen Strömung in dem Metalle ist ein Strom von Wärme verbunden; er setzt sich zusammen aus den Strömen, die den einzelnen Teilchenarten entsprechen. Mitführungskoeffizienten für Wärme wollen wir die Zahl nennen, mit der wir den galvanischen Strom multiplizieren müssen, um den mit ihm verbundenen Wärmestrom zu erhalten. Für die einzelne Teilchenart ist der Koeffizient der Mitführung proportional der elektrischen Ladung, proportional der Teilchendichte, proportional dem Produkte aus molekularer Geschwindigkeit und aus molekularer Weglänge, umgekehrt proportional der galvanischen Leitfähigkeit des Metalles. Der genauere Wert ist:

$$\frac{1}{y} \cdot \frac{\varepsilon N l u}{A c \gamma}.$$

Für das Metall im ganzen wird der Koeffizient der Mitführung für Wärme:

$$\eta = \frac{1}{y} \cdot \frac{\Sigma \varepsilon N l u}{A c \gamma} = \frac{c T}{A \varepsilon^2} \frac{\Sigma \varepsilon N l u}{\sum \frac{N l u}{\alpha}}.$$

6. Leitfähigkeit für Wärme ohne gleichzeitige galvanische Strömung. Die im vorhergehenden besprochenen Resultate gewähren die Möglichkeit, die früher besprochene Unterscheidung zweier verschiedener Wärmeleitvermögen des Metalles in exakter Weise durchzuführen. Bezeichnen wir die Leitfähigkeit mit $k$, wenn der Wärmestrom verbunden ist mit einem galvanischen Strom, mit $k_0$, wenn dies nicht der Fall ist, so ergibt sich, daß die Leitfähigkeit mit Strom größer ist als die ohne Strom. Der Unterschied ist gleich der Leitfähigkeit mit Strom multipliziert mit dem Produkte aus den beiden Koeffizienten der Mitführung. Betrachtet man mit Drude $\alpha$ als eine universelle Konstante, so ergibt sich für jenes Produkt der Wert

$$\omega \times \eta = \frac{1}{3 \varepsilon^2} \left\{ \frac{\Sigma \varepsilon N u l}{\Sigma N u l} \right\}^2 \times \frac{1 + 2 \beta T}{1 + \frac{2}{3} \beta T}.$$

7. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und für Elektrizität. Unsere Untersuchung ist jetzt bis zu einem Punkt vorgedrungen, der eine erste Vergleichung zwischen den Resultaten der Theorie und den Ergebnissen der experimentellen Forschung ermöglicht. Wir können die gefundenen Formeln benutzen, um das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und für Elektrizität zu berechnen. Die von mir entwickelte Theorie führt zu der Formel:

$$\frac{k}{\gamma} = \frac{y}{x} \cdot \frac{c^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{T}{A} \cdot \frac{\Sigma \alpha N_0 u l \left(1 + \frac{2}{3} \beta T\right)}{\sum \frac{N_0 u l (1 + \beta T)}{\alpha}}.$$

Macht man hier die doppelte Annahme: 1. daß $\alpha$ eine universelle Konstante sei, 2. daß der Temperaturkoeffizient $\beta = d \log N / d T$ für alle Teilchenarten denselben Wert besitze, so ergibt sich:

$$\frac{k}{\gamma} = \frac{y}{x} \frac{T}{A} \cdot \frac{c^2 \alpha^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{1 + \frac{2}{3} \beta T}{1 + \beta T}.$$

Hier können wir für $\alpha$ den aus der kinetischen Gastheorie folgenden Wert:

$$\alpha = \frac{3}{2} \mu R$$

setzen; dann wird:

$$\frac{k}{\gamma} = \frac{9}{4} \cdot \frac{y}{x} \cdot \frac{c^2 \mu^2 R^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{T}{A} \times \frac{1 + \frac{2}{3} \beta T}{1 + \beta T}.$$

Da $\alpha$ und $\varepsilon$ universelle Konstanten sein sollen, so kann man, einer von Reinganum gemachten Bemerkung entsprechend, zur Berechnung des Faktors $\frac{\mu^2 R^2}{\varepsilon^2}$ ein beliebiges Gas, z. B. den Wasserstoff benutzen; man findet dann:

$$\frac{\mu^2 R^2}{\varepsilon^2} = 0{,}00082 \times 10^{-10} \text{ und hieraus } \frac{\alpha^2}{\varepsilon^2} = 0{,}00184 \times 10^{-10}.$$

Aus den vorliegenden Beobachtungen ergeben sich die Werte von $\frac{k}{\gamma}$ für die absoluten Temperaturen 293 und 393. Unbekannt bleiben in den Gleichungen nur die Größen $\frac{y}{x}$ und $\beta$. Von diesen ist das Verhältnis $\frac{y}{x}$ von besonderem Interesse. Wir stellen im folgenden die für verschiedene Metalle resultierenden Werte zusammen.

| Metall | $\frac{y}{x}$ | Metall | $\frac{y}{x}$ | Metall | $\frac{y}{x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *Al* | 0,98 | *Zn* | 1,35 | *Pd* | 1,27 |
| *Cu* | 1,32 | *Cd* | 1,46 | *Fe* | 1,49 |
| *Ag* | 1,40 | *Pb* | 1,36 | *Bi* | 2,94 |
| *Au* | 1,54 | *Sn* | 1,63 | Rotguß | 1,66 |
| *Ni* | 1,39 | *Pt* | 1,29 | Konstantan | 2,89 |

Schließt man *Al*, *Bi* und Konstantan aus, so ergibt sich im Mittel:

$$\frac{y}{x} = 1{,}41.$$

Meine Theorie liefert für $\frac{y}{x}$ den Wert 1,50, die von Drude den Wert 1,33; eine auf den allgemeinen gastheoretischen Methoden Maxwells und Boltzmanns beruhende, in neuerer Zeit von Lorentz entwickelte Theorie den Wert $\frac{x}{y} = 0{,}89$. Keiner dieser Werte stimmt genau mit dem aus den Beobachtungen abgeleiteten; dieser letztere liegt in der Mitte zwischen dem aus meiner Theorie und dem aus der von Drude folgenden.

Bei den vorhergehenden Rechnungen ist das Wärmeleitvermögen

mit Strom benutzt, führt man das Wärmeleitvermögen ohne Strom ein, so erhält man die Formel:

$$\frac{k_0}{\gamma} = \frac{9}{4}\left[\frac{y}{x} \cdot \frac{1}{1+\omega\eta}\right] \frac{c^2 \mu^2 R^2}{\varepsilon^2} \frac{T}{A} \cdot \frac{\left(1 + \frac{2}{3}\beta T\right)}{1+\beta T}.$$

Aus den Beobachtungen folgt dann:

$$\frac{y}{x} = 1{,}41\ (1 + \omega\eta),$$

eine Gleichung, die mit dem Werte $\frac{y}{x} = 1{,}5$ wohl verträglich sein würde. Man könnte vermuten, daß der Grund für die Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtungen tiefer liege, in den Voraussetzungen unserer Theorie selber. Zu dem Wärmeaustausch im Innern des Metalls kann außer dem von uns betrachteten Vorgang noch eine nicht berücksichtigte Strahlung von Atom zu Atom beitragen.

Nach den Untersuchungen von Schuster[1]) beträgt aber bei Steinsalz der Einfluß der Strahlung auf die Leitung nur 0,2 Prozent; für Kupfer läßt sich der Einfluß mit Hilfe der von Schuster angegebenen Formel leicht berechnen. Nach dieser ist der durch Vernachlässigung der Strahlung begangene Fehler in Prozenten gleich:

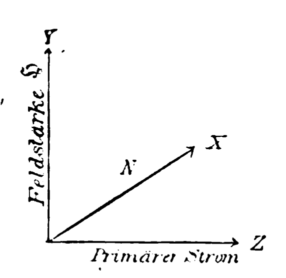
$$100 \times \frac{2R}{kl}.$$

Hier ist $R$ die Konstante des Newtonschen Strahlungsgesetzes, $k$ der Absorptionsindex, $l$ das Wärmeleitvermögen. Setzt man für Kupfer $R = 0{,}00022$, $k = 4{,}6$, $l = 0{,}68$, so ergibt sich für den in Prozenten ausgedrückten Einfluß der Strahlung der Wert 0,014 Prozent. Der Einfluß der Strahlung ist daher für unsere Formeln von keiner Bedeutung.

8. Die Erscheinungen im magnetischen Felde. Ein besonders reizvolles Objekt für die theoretische Untersuchung wird immer durch den eigentümlichen Komplex von Erscheinungen gebildet werden, die wir beobachten, wenn eine Metallplatte im magnetischen Felde von einem galvanischen Strome oder von einem Wärmestrome durchflossen wird. Wir denken uns die Platte im folgenden horizontal gelegt, die Richtung des primären elektrischen Stromes $J$, beziehungsweise des primären Wärmestromes stimme überein mit der Richtung der $x$-Achse, eines rechtwinkligen Koordinatensystems (vergl. die Figur). Die Richtung der magnetischen Kraft $\mathfrak{H}$ stehe vertikal, senkrecht zu den

---

1) Phil. Mag. (6) 5, 243—257, 1903.




Linien elektrischer Kraft, sie bezeichne zugleich die positive Richtung der $y$-Achse; endlich ziehen wir noch in der Ebene der Platte die zu $z$ und $y$ senkrechte Normale $N$. Sie bestimmt die Richtung der $x$-Achse und zwar werde die positive Richtung so gewählt, daß das System $x\,y\,z$ ein rechtsläufiges ist. Wird die Platte von einem elektrischen Strome in der Richtung der $z$-Achse durchflossen, so entsteht zwischen den Rändern der Platte in der transversalen Richtung $x$ eine Potential- und eine Temperaturdifferenz. Dasselbe ist auch dann der Fall, wenn an Stelle des galvanischen Stromes ein Wärmestrom in der Richtung der $z$-Achse tritt. Die empirischen Gesetze der Erscheinungen sind gegeben durch die folgenden vier Formeln:

$$E_{gm} = R\,\frac{J\mathfrak{H}}{\delta}, \qquad \Delta T_{gm} = -\mathsf{P}\,\frac{J\mathfrak{H}}{\delta},$$

$$E_{thm} = Q\,\mathfrak{H}\,\beta\,\frac{dT}{dx}, \qquad \Delta T_{thm} = S\,\mathfrak{H}\,\beta\,\frac{dT}{dx}.$$

$\beta$ bezeichnet die Breite, $\delta$ die Dicke der Platte; $R$, $\mathsf{P}$, $Q$, $S$, sind Koeffizienten, die in erster Linie von der Natur des Metalles abhängen.

Eine theoretische Untersuchung der Erscheinungen wurde von mir und später in etwas veränderter Weise von Drude unternommen. Die Grundlagen der Rechnung sind folgende. Im stationären Zustande sind die mittleren Geschwindigkeiten der bewegten elektrischen Teilchen parallel der $z$-Achse, einerlei, ob das Feld erregt ist oder nicht. Im ersteren Falle muß also die von der magnetischen Transversalkraft erregte Geschwindigkeit wieder aufgehoben werden durch entgegengesetzte Geschwindigkeiten, welche der transversalen Potential- und Temperaturdifferenz ihre Entstehung verdanken. Die Wirkung der Temperaturdifferenz kann eine doppelte sein; sie kann wirken durch die mit der Temperatur wachsenden molekularen Geschwindigkeit der Teilchen, sie kann wirken durch die Änderung der Teilchenkonzentration, d. h. durch eine mit ihr verbundene Diffusionsbewegung. Ich habe meiner Theorie die erste, Drude hat die zweite Annahme zugrunde gelegt.

Qualitativ stimmen unsere Formeln mit den empirischen Gesetzen überein, allein die quantitative Prüfung führt sowohl bei mir als bei Drude auf Widersprüche. Der Grund kann nur darin liegen, daß beide Theorien an Stelle der wirklichen Bewegungen, die von den elektrischen Teilchen ausgeführt werden, fingierte Bewegungen setzen, und daß sie diese fingierten Bewegungen gerade so behandeln wie wirkliche, ein Umstand, auf den schon van Everdingen[1]) aufmerksam gemacht hat.

Ich habe nun versucht, nach dieser Richtung hin einen Schritt weiter zu kommen. In den Annalen der Physik von 1900 und 1901 habe ich die allgemeinen Gleichungen für die Bewegung eines elektrischen Teilchens in einem homogenen elektromagnetischen Felde aufgestellt und gelöst. Es ist klar, daß diese Gleichungen auch bei der Untersuchung der molekularen Bewegung im elektromagnetischen Felde zugrunde zu legen sind. Tut man dieses, so sieht man sofort, daß es sich um ein überaus kompliziertes Problem handelt, zu dessen allgemeiner Lösung vorerst gar keine Hoffnung vorhanden ist. Es genügt vielleicht, wenn ich mit Bezug hierauf an ein eigentümliches Resultat der von mir gegebenen Theorie erinnere. Die Kraftlinien des elektrischen und des magnetischen Feldes liegen in den Richtungen der $z$- und der $y$-Achse. Wenn ein elektrisches Teilchen von Hause aus gar keine Geschwindigkeit hat, so bewegt es sich in einer Cykloide, deren Leitlinie mit der $x$-Achse zusammenfällt, d. h. das Teilchen bewegt sich im wesentlichen in einer zu beiden Kraftlinien senkrechten Richtung. Hat das Teilchen eine Anfangsgeschwindigkeit in der Ebene $zx$, so tritt, je nach ihrer Richtung, an Stelle der gewöhnlichen Cykloide eine verlängerte oder verkürzte; die Gesamtrichtung der Bewegung bleibt aber dieselbe wie vorher. Der einzige Weg, vorwärts zu kommen, besteht darin, daß man an Stelle der in den Integralen der Differentialgleichungen auftretenden trigonometrischen Funktionen Reihenentwickelungen setzt. Wie rasch diese Reihen konvergieren, wie groß die Zahl der zu berücksichtigenden Glieder ist, läßt sich von vornherein schwer übersehen. Die Rechnungen werden durch die Einführung einer größeren Zahl von Gliedern sehr verwickelt. Der allgemeine Typus der resultierenden Gleichungen stimmt mit den empirisch gegebenen wieder überein, die Bedeutung der Koeffizienten wird eine andere. Es würde zu weit führen, wenn ich hier auf Einzelheiten eingehen wollte. Ich beschränke mich auf die Mitteilung einiger Resultate. Dieselben sind abgeleitet unter der Voraussetzung, daß es

1) Arch. Néerl. (2) 6, 94—302, 1901.

genügt, in den früher erwähnten Reihenentwicklungen nur die ersten Glieder zu berücksichtigen. Ferner ist angenommen, daß die transversale Temperaturdifferenz sowohl direkt, als durch Diffusion wirke, und daß nur zwei Teilchenarten, positiv und negativ elektrische, existieren.

Für die Faktoren $R$, $\mathsf{P}$, $Q$ und $S$ ergaben sich dann die Werte:

$$R = \frac{1}{12}\frac{\varepsilon}{c\,\alpha}\frac{u_p l_p - u_n l_n}{\gamma T},$$

$$S = \frac{\varepsilon}{8\left(1 + \frac{4}{3} T \frac{d \log P N}{d T}\right)} \frac{u_p l_p - u_n l_n}{c\,\alpha\, T},$$

$$\mathsf{P} = \frac{1}{6\left(1 + \frac{4}{3} T \frac{d \log P N}{d T}\right)} \frac{\varepsilon^2}{c^2 \alpha^2} \frac{u_p l_p + u_n l_n}{\gamma T},$$

$$Q = -\frac{1}{16}\frac{u_p l_p + u_n l_n}{T}.$$

Hier ist nach der früheren Bezeichnung:

$$T \frac{d \log P N}{d T} = 2 \beta T.$$

In diesen Formeln stellen $u_p$, $l_p$ und $u_n$, $l_n$ die molekularen Geschwindigkeiten und die molekularen Weglängen beziehungsweise für die positiven und für die negativen Teilchen dar. $P$ ist die Dichte der positiven, $N$ die der negativen. In der allgemeineren, höhere Potenzen der Reihenentwickelungen berücksichtigenden Theorie treten an Stelle der Produkte $l_p u_p$ und $l_n u_n$ Funktionen, welche außer diesen Größen auch die Feldstärken enthalten. Wie man sieht, ist $Q$ unter den gemachten Voraussetzungen notwendig negativ; $R$ und $S$ können sowohl positive als negative Werte annehmen, ihr Vorzeichen ist aber dasselbe, wenn nicht $\beta$ negativ und $2\beta T > 1$, $\mathsf{P}$ ist positiv, wenn nicht $2\beta T > 1$ ist. Von allen Metallen, welche Zahn[1]) in seiner wertvollen Arbeit untersucht hat, entsprachen nur *Ni* II, *Ni* I, *Bi* I und *Co* diesen Ergebnissen der Theorie.

Aus den für die Koeffizienten $R$, $S$, $\mathsf{P}$ und $Q$ gefundenen Werten folgt noch die merkwürdige Beziehung:

$$\frac{R}{\mathsf{P}} \cdot \frac{Q}{S} = -\left(1 + \frac{4}{3} T \frac{d \log P N}{d T}\right)^2 \frac{c^2 \alpha^2}{4 \varepsilon^2}.$$

---

1) Ann. d. Phys. (4) **14**, 886—935, 1904.

Man kann sie benutzen, um für die zuvor genannten Metalle den Wert von

$$1 + \frac{4}{3} T \frac{d \log PN}{dT} = 1 + \frac{8}{3} \beta T$$

aus den Beobachtungen von Zahn zu berechnen. Man erhält dann folgende Tabelle:

| | $T \frac{d \log PN}{dT} = 2 \beta T$ |
|---|---|
| *Bi* I | 11 |
| *Ni* I | 3 |
| *Ni* II | 2 |
| *Co* | 5 |

Drude hat aus seiner Theorie der optischen Erscheinungen der Metalle für jenen Ausdruck den Wert 3 abgeleitet. Von einer Bestätigung darf man auf einem so schwankenden Boden kaum sprechen. Wenigstens aber tritt meine Theorie nicht in Widerspruch mit dem von Drude auf ganz anderem Wege gewonnenen Resultate.

Erheblich kleiner sind allerdings die Werte, die man für $2 \beta T$ aus dem Verhältnisse der Leitvermögen für Wärme und für Elektrizität berechnen kann.

Noch einen anderen Punkt möchte ich erwähnen, weil sich auch an ihn die Vermutung knüpfen läßt, daß die wahre Theorie in der Richtung des von mir eingeschlagenen Weges zu suchen sei. Sobald man in den erwähnten Reihen höhere Glieder berücksichtigt, werden, wie schon erwähnt, die Koeffizienten $R$, $Q$, P und $S$ abhängig von den höheren Potenzen der Feldstärken. Dasselbe gilt aber auch von den Geschwindigkeiten der Teilchen in der Richtung der $x$-Achse. Im magnetischen Felde treten also auch longitudinale Effekte auf; freilich vermag ich nicht zu sagen, ob es möglich sein wird, auf diesem Wege Formeln zu entwickeln, die den beobachteten Tatsachen auch quantitativ entsprechen.

Sollte das nicht der Fall sein, so würde noch eine Möglichkeit zur Verbesserung der Theorie vorhanden sein, auf welche van Everdingen aufmerksam gemacht hat. Wenn die Moleküle der Metalle positive elektrische Ladungen besitzen, so bewegen sich die freien elektrischen Teilchen in einem Felde, welches durch jene Ladungen gestört ist. Die Berücksichtigung dieses Umstandes wird aber das Problem noch komplizierter machen, als es an sich schon ist.

Schließlich möge noch auf eine Differenz aufmerksam gemacht werden, die zwischen meiner Theorie und der von van Everdingen besteht. Nach ihm ergibt sich bei Berücksichtigung der unregelmäßigen

molekularen Bewegung der Teilchen der Halleffekt überhaupt nicht. Meine Theorie dagegen gibt einen solchen mit dem im vorhergehenden angegebenen Wert des Koeffizienten $R$.

9. Die thermoelektrischen Wirkungen. Wir wenden uns nun zu einem anderen Gebiete, auf welches die von uns entwickelten Sätze Anwendung finden, zu dem Gebiete der Thermoelektrizität. Friedrich Kohlrausch hat, einer Andeutung Hermanns folgend, für diese Erscheinungen die sogenannte Mitführungstheorie ausgearbeitet. Sie beruht auf dem doppelten Satze, daß jeder Wärmestrom in einem Metalle verbunden sei mit einem elektrischen, jeder elektrische Strom mit einem Wärmestrome. In der Tat ergibt sich wie Kohlrausch gezeigt hat, aus diesen Annahmen einerseits das Gesetz der thermoelektrischen Kraft in einem aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten Kreise, andererseits der Peltiereffekt an der Lötstelle zweier Metalle. Man erkennt nun ohne weiteres, daß die Fundamentalsätze von Kohlrauschs Theorie mit den Ergebnissen unserer Entwickelungen übereinstimmen und durch sie eine tiefere Begründung erfahren. Zugleich führt aber die genauere Bestimmung der Mitführungskoeffizienten $\omega$ und $\eta$ durch unsere Theorie zu einem gewissen Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung. Die Beziehung zwischen dem Gesetze der thermoelektrischen Kräfte und dem Gesetze der Peltierschen Wirkung kommt in der Mitführungstheorie nur dann richtig heraus, wenn das Produkt aus Wärmeleitvermögen und Mitführungskoeffizient für Elektrizität sich zu dem Produkte aus elektrischer Leitfähigkeit und Mitführungskoeffizient für Wärme verhält wie das mechanische Äquivalent der Wärme zu der absoluten Temperatur. Nun folgt aus den früher angegebenen Werten:

$$\frac{\omega k}{\eta \gamma} = \frac{y}{3x} \frac{A}{T} \frac{1 + 2\beta T}{1 + \beta T}.$$

Die Mitführungstheorie der Thermoelektrizität verlangt somit die Beziehung:

$$\frac{y}{3x} \frac{1 + 2\beta T}{1 + \beta T} = 1.$$

Setzen wir das Produkt $2\beta T$ im Mittel etwa gleich 5, so erhalten wir:

$$\frac{y}{x} = 1{,}75.$$

Die Abweichung von den früher angegebenen Werten von $\frac{y}{x}$ ist sehr erheblich; aber bei der Unsicherheit der numerischen Werte wird

man daraus keinen entscheidenden Einwand gegen die Mitführungstheorie herleiten dürfen.

Unter den Erscheinungen, welche dem Gebiete der Thermoelektrizität angehören, ist von besonderem Interesse die der Thomsonwärme. Die Formel, welche ich auf Grund der Mitführungstheorie dafür abgeleitet habe, steht, von dem Falle des *Pt* abgesehen, mit den beobachteten Werten höchstens der Größenordnung nach in Übereinstimmung. Meine Rechnung enthält aber ohne Zweifel einen Fehler, der in einer unrichtigen Annahme über den Koeffizienten $\beta$ besteht. Frei von einem solchen Fehler sind die von Drude und von Lorentz entwickelten Formeln; zu einer wirklichen Prüfung ihrer Richtigkeit reicht aber das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht aus.

10. Die kontaktelektromotorischen Kräfte. Gegen die im vorhergehenden betrachtete Mitführungstheorie der thermoelektrischen Erscheinungen kann man noch ein anderes Bedenken geltend machen, welches von größerem Gewichte ist, als das zuvor geäußerte. Nach unseren Grundvorstellungen besteht zwischen zwei sich berührenden Metallen und zwei sich berührenden flüssigen Leitern von verschiedener Konzentration oder von verschiedener chemischer Zusammensetzung eine unverkennbare Analogie. Man wird also von vornherein erwarten, daß elektrische Kräfte in den Berührungsflächen, wie sie in dem Falle der elektrolytischen Leiter beobachtet werden, auch bei Metallen auftreten. Auf diese besonderen Wirkungen nimmt die Mitführungstheorie keine Rücksicht.

Wenn wir im folgenden auf diese Verhältnisse eingehen, so beschränken wir uns auf den Fall, daß zwei isolierte Metalle in einer ebenen Fläche sich berühren, daß kein Strom von dem einen Metall zu dem anderen durch die Grenzfläche hindurchgehe. Bei den Untersuchungen, die sich nur auf die Eigenschaften eines und desselben Metalles beziehen, ist es ziemlich gleichgültig, was man sich unter den positiven und negativen Teilchen denkt, die sich im Innern des Metalls bewegen. Dies wird anders, wenn man die Vorgänge an der Grenze zweier Metalle untersucht; man kann dann nicht umhin, sich von der Natur jener Teilchen eine bestimmtere Vorstellung zu bilden. Ich berichte zunächst über die Annahme, die ich meiner Theorie zugrunde gelegt habe. Was die negativen Teilchen anbetrifft, so habe ich die naheliegende Voraussetzung gemacht, daß sie mit den Elektronen der Kathodenstrahlen identisch seien. Verschiedene Metalle unterscheiden sich dann durch verschiedene Dichte und verschiedene molekulare Weglänge der in ihnen enthaltenen negativen Teilchen. Die

positiven elektrischen Teilchen habe ich identifiziert mit den Ionen der Metalle; verschiedene Metalle unterscheiden sich dann nicht bloß durch verschiedene Weglänge und verschiedene Dichte, sondern auch durch verschiedene Masse und verschiedene molekulare Geschwindigkeit der Teilchen. Ich halte die Annahme, daß die positiven Teilchen Metallionen seien, jetzt für falsch, indes können die aus der Theorie sich ergebenden Formeln auch anderen Vorstellungen angepaßt werden.

Soll an der Grenze zweier Metalle, $A$ und $B$, ein vollkommen stationärer Zustand herrschen, so müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein. 1. Es darf keine positive oder negative elektrische Ladung durch die Grenze hindurch verschoben werden. 2. aber darf, wenn eine wechselseitige Diffusion der Metalle ausgeschlossen werden soll, auch keine Wanderung von Ionen des Metalles $A$, keine von Ionen des Metalles $B$ durch die Grenze hindurch stattfinden. Wir erhalten somit drei Bedingungen, die an der Grenzfläche zu erfüllen sind. Unabhängig voneinander müssen die Ströme der positiven Teilchen der Metalle $A$ und $B$ und der Strom der negativen Teilchen in der Grenzfläche verschwinden. Sollen die drei Bedingungsgleichungen voneinander unabhängig sein, so müssen sie drei unbekannte Größen enthalten. Die eine ist natürlich gegeben durch die in der Grenzfläche der Metalle wirkende elektromotorische Kraft; als eine zweite habe ich eine in der Grenzfläche auftretende Temperaturdifferenz eingeführt, als dritte eine Art Affinitätskraft, die von den Metallatomen auf die Ionen ausgeübt wird. Auf Grund dieser Annahme gelang es in der Tat, für die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Metalle eine Formel zu entwickeln. Bei ihrer Ableitung habe ich vorausgesetzt, daß die lebendige Kraft der Ionen, bei allen Metallen durch dieselbe Funktion der Temperatur dargestellt werde, daß dagegen die kinetische Energie der Elektronen unter denselben Umständen nicht identisch sei mit der der Ionen. Wenn man an Stelle hiervon die spezielle Annahme von Drude benutzt, so ergibt sich für die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der Metalle $A$ und $B$ die Gleichung:

$$V_B - V_A = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha T}{\varepsilon} \cdot \left\{ \log \frac{P_A}{P_B} + 2 \log \frac{N_B}{N_A} \right\}.$$

Hier bezeichnet $P_A$ die Ionendichte in dem Metalle $A$, $P_B$ die Ionendichte in $B$, $N_A$ und $N_B$ die Dichte der Elektronen in den beiden Metallen.

Die von mir benutzte Hypothese, daß die positive Elektrizität an Ionen der Metalle gebunden sei, bringt erneute Schwierigkeiten mit

sich, wenn es sich nicht um elektrostatische Ladung, sondern um Strömung der Elektrizität durch die Grenzfläche zweier Metalle handelt. Ich habe gezeigt[1]), daß ein jahrelanger Durchgang starker Ströme durch die Berührungsfläche zweier Metalle keine nachweisbare Diffusion des einen Metalles in das andere zur Folge hat. Es erfordert komplizierte Annahmen, um dieses Verhalten zu erklären. Beseitigt werden alle Schwierigkeiten, wenn man die Annahme, daß Metallionen die Träger der positiven Strömung seien, fallen läßt und annimmt, daß in allen Metallen nur zwei Arten elektrischer Teilchen vorhanden seien, positive und negative, und daß verschiedene Metalle nur durch Dichte und Weglänge dieser Teilchen sich unterscheiden. Im allgemeinen werden auch dann zwei Ursachen in der Grenzfläche wirksam sein müssen, damit in den sich berührenden Metallen die Dichten der Teilchen ungeändert bleiben. Man kann aber mit Drude annehmen, daß zwischen den Dichten der positiven und den Dichten der negativen Teilchen eine solche Beziehung bestehe, daß dieselbe kontaktelektromotorische Kraft genügt, um den Übergang der positiven und den der negativen Teilchen zu verhindern. Durch diese Voraussetzung erhält die Theorie die denkbar einfachste Gestalt. Drude findet für die kontaktelektromotorische Kraft an der Grenze zweier Metalle $A$ und $B$ den Ausdruck:

$$V_B - V_A = \frac{4}{3}\frac{\alpha T}{\varepsilon}\log\frac{P_A}{P_B},$$

wo $P_A$ und $P_B$ die Dichten der positiven Teilchen in den beiden Metallen bezeichnen. Auf eine nur wenig abweichende Form läßt sich der von mir gefundene Ausdruck bringen, wenn man darin die Drudesche Beziehung zwischen den Ionendichten:

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{N_B}{N_A}$$

einführt; dann wird der von mir gefundene Ausdruck:

$$V_B - V_A = \frac{3}{2}\frac{\alpha T}{\varepsilon}\log\frac{P_A}{P_B}.$$

Eine allgemeine Theorie der kontaktelektromotorischen Wirkungen wurde in neuester Zeit von Lorentz entworfen. Er nimmt, ebenso wie Drude, an, daß nur zwei verschiedene Arten elektrischer Teilchen, positive und negative, im Innern der Metalle vorhanden sind. Er nimmt aber außerdem an, daß zwischen den elektrischen Teilchen und den ponderablen Atomen der Metalle molekulare Kräfte wirken, welche ein Potential besitzen. Es würde zu weit führen, wenn ich über die

1) Physik. Zeitschr. 2, 639, 1900/01.

einzelnen Phasen der Lorentzschen Entwicklungen berichten wollte. Ich muß mich begnügen, eine speziellere Formel anzuführen, welche einen einfachen Vergleich mit den vorhergehenden gestattet, welche aber nicht das vollständige Resultat der Lorentzschen Theorie darstellt. Mit Benützung derselben Bezeichnungen wie früher erhält Lorentz:

$$V_B - V_A = \frac{U_A - U_B}{\varepsilon} + \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{\varepsilon} \log \frac{P_A}{P_B}$$

In dieser Formel bezeichnet $U$ die potentielle Energie eines elektrischen Teilchens gegen ein Metallatom. Der Formel liegt die Drudesche Beziehung zwischen den Teilchendichten zugrunde, außerdem die Annahme, daß das Verhältnis zwischen der potentiellen Energie $U$ und zwischen der Ladung $\varepsilon$ bei den positiven Teilchen dasselbe sei, wie bei den negativen. Das zweite Glied der Lorentzschen Formel stimmt mit den früher angegebenen wieder bis auf den numerischen Faktor überein. Eine Vergleichung dieser Formeln mit Tatsachen der Beobachtung ist vorerst kaum möglich. Man kann höchstens zeigen, daß die für die Verhältnisse der Ionendichten sich ergebenden Zahlen innerhalb der Grenzen der Wahrscheinlichkeit liegen.

11. Das Emissions- und das Absorptionsvermögen der Metalle für große Wellenlängen. Wenn wir das Ergebnis unserer bisherigen Untersuchungen betrachten, so werden wir dasselbe kaum als ein befriedigendes bezeichnen können. Wir haben Bruchstücke der Wahrheit gefunden, einzelne überraschende Annäherungen an die wirklichen Verhältnisse der Natur, aber nirgends volle Übereinstimmung der theoretischen Sätze mit den Ergebnissen der Beobachtung. Um so erfreulicher ist es, daß ich meinen Bericht abschließen kann mit einer wenn auch kurzen Mitteilung über eine Untersuchung von Lorentz, die von einem vollen und schönen Erfolge gekrönt worden ist. Es gelang Lorentz, auf der von uns geschilderten Grundlage eine Theorie der Emission der Metalle zu entwickeln. Andererseits lagen die für die Absorption langer Wellen geltenden Formeln beinahe fertig vor. Das Verhältnis zwischen Emission und Absorption ist aber nichts anderes als die Emission des vollkommen schwarzen Körpers. Es ergibt sich also ein ganz neuer Weg zur Ableitung und Prüfung der Planckschen Strahlungsformel.

Wir müssen uns zunächst über die Grundvorstellung, von der Lorentz bei der Untersuchung der Emission ausgeht, orientieren. Wir nehmen dabei an, das Metall sei in Form einer sehr dünnen horizontalen Platte ausgebreitet. In dieser Platte grenzen wir ein Flächenelement $\omega$

ab; es handelt sich dann um die Bestimmung der Energie, welche jenes Element einem senkrecht darüber befindlichen, $\omega'$, in Form von elektromagnetischen Wellen zustrahlt. Solche Wellen kommen aber in der folgenden Weise zustande. Die in dem Elemente $\omega$ sich bewegenden freien elektrischen Teilchen stoßen fortwährend mit Metallatomen zusammen. Bei jedem Zusammenstoße verlieren sie ihre Geschwindigkeit. Sie erzeugen dadurch elektromagnetische Impulse, gerade so, wie die an die Oberfläche des Glases anprallenden Elektronen Röntgenstrahlen erzeugen. Unter den einfachen Verhältnissen, welche wir der Betrachtung zugrunde legen, läßt sich die Größe des von einem einzelnen elektrischen Teilchen bei einem Zusammenstoße erzeugten Impulses leicht berechnen. Wir zerlegen seine Geschwindigkeit in drei Komponenten nach den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Die Achsen $x$ und $y$ mögen in der Ebene der Metallplatte liegen, die Achse $z$ senkrecht zu der Platte stehen und zusammenfallen mit der Linie, welche die Mittelpunkte der Elemente $\omega$ und $\omega'$ verbindet. Für die Berechnung des von $\omega$ nach $\omega'$ fortgepflanzten Impulses kommen nur die Geschwindigkeitskomponenten in Betracht, welche in der Ebene der Platte liegen. Da die Richtung, in welcher der Impuls fortschreitet, zu der Richtung der Geschwindigkeit senkrecht steht, so kann man die Größe des Impulses berechnen, ohne die allgemeine Theorie der von bewegten elektrischen Teilchen ausgehenden Wirkungen zu benutzen. Es ergibt sich, daß der von einem elektrischen Teilchen in $\omega'$ erzeugte Impuls gleich seiner Ladung ist, dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit und durch die Entfernung $\omega\omega'$, multipliziert mit der Verzögerung, die das Teilchen beim Anpralle erleidet. Lorentz benutzt ein von dem üblichen etwas abweichendes Maßsystem. Bezeichnen wir mit $\mathfrak{e}_L$, $\mathfrak{E}_L$, $i_L$ die Werte von elektrischer Menge, elektrischer Feldstärke und Stromstärke in dem Maße von Lorentz, mit $\mathfrak{e}_{st}$, $\mathfrak{E}_{st}$, die Werte derselben Größen in elektrostatischem Maße, so ist:

$$\mathfrak{e}_L = \sqrt{4\pi}\cdot\mathfrak{e}_{st}, \quad \mathfrak{E}_L = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,\mathfrak{E}_{st}.$$

$$i_L = \sqrt{4\pi}\cdot i_{st}.$$

In dem Maße von Lorentz ergibt sich für die Verschiebung, die an der Stelle $\omega'$ durch die Verzögerung der Komponente $u_x$ der Geschwindigkeit erzeugt wird, der Wert:

$$-\frac{\varepsilon}{4\pi c^2 r}\frac{d u_x}{dt}.$$

Hier bezeichnet $r$ die Entfernung $\omega\omega'$.

Die ganze elektrische Verschiebung $\delta_x$, welche in $\omega'$ durch die von $\omega$ kommenden Impulse erzeugt wird, ist gleich der Summe der Verschiebungen, die den einzelnen in Betracht kommenden Elektronen entsprechen. Man erhält also dafür den Ausdruck:

$$\delta_x = -\frac{1}{4\pi c^2 r} \sum \varepsilon \frac{du_x}{dt}.$$

Lorentz nimmt nun an, daß diese Verschiebung sehr schnellen zeitlichen Veränderungen unterworfen sei. Wenn man sie für einen verhältnismäßig langen Zeitraum $\vartheta$ graphisch darstellt, so erhält man eine irgendwie auf und abschwankende Linie. Man kann dann die von der Zeit abhängende Funktion $\delta_x$ in eine Fouriersche Reihe entwickeln und erhält:

$$\delta_x = \sum_{m=1}^{m=\infty} a_m \sin \frac{m\pi t}{\vartheta}.$$

Bei Zugrundelegung des von Lorentz benutzten Maßsystems wird die der Verschiebung $\delta_x$ entsprechende Energie einfach gleich $\delta_x^2$. Der Mittelwert der Energie für jenen Zeitraum $\vartheta$ wird daher durch den Ausdruck:

$$\overline{\delta_x^2} = \frac{1}{2} \sum_1^{\infty} a_m{}^2$$

dargestellt. Um mit Hilfe dieses Ausdruckes zu dem Strahlungsgesetze zu gelangen, wird man bemerken, daß durch das Element $\omega'$ in einer Sekunde ein von elektromagnetischer Energie erfüllter Zylinder hindurchgeht, dessen Länge gleich der Lichtgeschwindigkeit ist. Die Gesamtstrahlung durch das Element $\omega'$ hat also während einer Sekunde den Wert

$$\frac{c\,\omega'}{2} \sum_1^{\infty} a_m{}^2.$$

Um hieraus das Gesetz der Strahlung zu entwickeln, hat man noch eine doppelte Aufgabe zu lösen. Einmal muß man summieren über alle in dem Elemente $\omega$ enthaltenen strahlenden Teilchen, sodann hat man zu untersuchen, wie groß der Anteil der Gesamtstrahlung ist, der auf ein bestimmtes Intervall von Schwingungszahlen fällt. Lorentz betrachtet zunächst eine Art elektrischer Teilchen, die sich durch bestimmte Dichte, bestimmte Weglänge und molekulare Geschwindigkeit charakterisiert. Es ist im Rahmen dieser Darstellung nicht möglich, auf die ziemlich komplizierte Rechnung einzugehen. Man berechnet

zunächst $a_m$ mit Hilfe des bekannten Fourierschen Integrals; $a_m^2$ wird dann ausgedrückt durch das mittlere Quadrat der Geschwindigkeitskomponenten nach den Achsen $x$ und $y$. Dabei bezieht sich ein wesentlicher Teil der Untersuchung auf zwei Fragen der Wahrscheinlichkeit, die wir kurz angeben wollen.

Von einem Punkte aus mögen nach allen Richtungen hin Teilchen mit derselben Geschwindigkeit ausgehen; wie groß ist die Zahl der Teilchen, deren Geschwindigkeitskomponente nach der $x$-Achse zwischen bestimmten gegebenen Grenzen liegt, welches ist der Mittelwert des Quadrates jener Geschwindigkeitskomponente? Mit Bezug auf die letztere Frage ergibt sich ein einfaches Resultat, das wir wegen seiner Bedeutung für die ganze Untersuchung anführen wollen. Es sei $u$ die konstante Geschwindigkeit der Teilchen, $q$ ihre Anzahl, dann ist das mittlere Quadrat der Geschwindigkeitskomponente nach der $x$-Achse:

$$\overline{\xi}^2 = \frac{u^2}{3q}.$$

Man erhält nun mit Benutzung dieser Resultate für die Strahlung einer einzigen Teilchengattung nach dem Elemente $\omega'$ den Ausdruck:

$$\frac{\omega\,\omega'}{r^2} \times \frac{\varepsilon^2 \varDelta}{24\,\pi^3 c^3} \times n^2\,dn \times N\,l\,u.$$

Hier bezeichnet $\varDelta$ die Dicke der Metallplatte, $N$ die Dichte der Teilchenart, $l$ ihre molekulare Weglänge, $u$ ihre molekulare Geschwindigkeit, endlich $n$ die Frequenz der Schwingung.

Für die Emission, welche durch beliebig viele Teilchenarten erzeugt wird, ergibt sich hieraus der Wert:

$$\frac{\omega\,\omega'}{r^2}\,\frac{\varepsilon^2 \varDelta}{24\,\pi^3 c^3}\,n^2\,dn\left\{\sum N\,l\,u\right\}.$$

Das Emissionsvermögen wird daher:

$$\frac{\varepsilon^2 \varDelta}{24\,\pi^3 c^3}\,n^2\,dn\,\Sigma N\,l\,u.$$

Andererseits folgt aus den Gleichungen der Maxwellschen Lichttheorie für die Absorption langer Wellen in unserer Platte der Wert $\frac{\sigma}{c}\varDelta$; hier bezeichnet $\sigma$ die Leitfähigkeit der Platte in dem von Lorentz eingeführten Maßsysteme. Benutzt man den Drudeschen Ausdruck für die Leitfähigkeit, so wird das Absorptionsvermögen:

$$\frac{\varepsilon^2 \varDelta}{4\,c\,\alpha\,T}\,\Sigma N\,l\,u.$$

Das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers ist durch das Verhältnis der angeführten Größen, d. h. durch

$$\frac{\alpha T}{6\pi^3 c^2} n^2 dn$$

gegeben.

Führt man hier an Stelle der Frequenz $n$ die Wellenlänge $\lambda$, an Stelle des Emissionsvermögens die Energiedichte der Strahlung ein, so ergibt sich für diese der Ausdruck:

$$\frac{16\pi}{3} \frac{\alpha T}{\lambda^4} d\lambda.$$

Dieser ist aber identisch mit dem Ausdrucke, in den sich der Plancksche für den Fall langer Wellen umwandelt. Diese Übereinstimmung gibt ebenso eine Bestätigung der Planckschen Theorie, wie der molekular-elektrischen Theorie der Metalle und zwar scheint es, daß diese Theorie bestätigt wird in der speziellen Form, welche ihr von Drude gegeben worden ist. Man ist überrascht, daß sich hier eine anscheinend so bestimmte Entscheidung ergibt, nachdem sich früher so manche Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung eingestellt hatten. In der Tat wird aber trotz der Übereinstimmung noch ein Zweifel bestehen bleiben. In der Theorie von Lorentz sind dieselben Annahmen über die Eigenschaften der elektrischen Teilchen der Untersuchung der Emission wie der Absorption zugrunde gelegt. Man kann vermuten, daß diese Übereinstimmung der Grundlagen hinreicht, um für das Verhältnis der Absorption und der Emission den richtigen Wert zu geben, selbst wenn die Koeffizienten der Einzelwerte fehlerhaft sind. In der Tat bleibt ja das Verhältnis von Zähler und Nenner das gleiche, wenn man beide mit demselben Faktor multipliziert. So bewundernswert die Theorie von Lorentz bis zu ihrem letzten überraschenden Resultate erscheint, dürften die Zweifel über die Grundlagen, auf denen die Elektronik der Metalle sich aufbaut, doch dadurch nicht beseitigt sein.

(Eingegangen 19. März 1906.)

# Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen[1]).

Von J. Stark.

Meine Herren! Von geschätzter Seite habe ich die Anregung erhalten, an dieser Stelle einen Bericht zu geben über den Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Der erste Teil meines Berichtes hat zum Gegenstand die unselbständige Strömung in Gasen, der zweite Teil die elektrischen Strahlen, der dritte die selbständige Strömung, der vierte Teil beschäftigt sich kurz mit dem Einfluß, welchen die Forschung über die elektrischen Erscheinungen in Gasen auf benachbarte Gebiete ausgeübt hat oder noch ausübt.

Ich wende mich zum ersten Teil meines Berichtes, zur unselbständigen Strömung in Gasen. Schon seit langer Zeit war die Tatsache bekannt, daß Flammengase die Elektrizität zu leiten vermögen, und Giese und Arrhenius wendeten bereits vor Jahrzehnten auf diese Erscheinung die Ionenhypothese an und erklärten die elektrische Strömung in einem Flammengase für eine geordnete Bewegung von positiven und negativen Ionen. Die jetzt geltende Ionentheorie der elektrischen Strömung in Gasen entwickelte sich aber erst in dem letzten Jahrzehnt unter dem Einfluß neuer Erfahrungen. Während in Metallen, Elektrolyten und Flammengasen die elektrische Leitfähigkeit ohne unser Zutun vorhanden ist, erhielten wir in den Röntgenstrahlen ein Mittel, ein an sich nicht leitendes Gas in den leitenden Zustand zu versetzen. Den Grund der elektrischen Leitfähigkeit sehen wir in der Gegenwart frei beweglicher Ionen, den Vorgang der Erzeugung elektrischer Leitfähigkeit nennen wir darum Ionisierung und den in ihr wirksamen Faktor, in unserem Falle die Röntgenstrahlen, Ionisator. Außer den Röntgenstrahlen lernten wir bald noch andere Ionisatoren kennen und den chemischen Prozeß in der Flamme haben wir ebenfalls als Ionisator anzusprechen. Diejenigen elektrischen Strömungen in Gasen, welche ihre Ionen ausschließlich sekundären Ionisatoren verdanken, welche darum nur solange bestehen, als die sekundären Ionisatoren wirksam sind, diese Strömungen nennen wir unselbständig.

Außer der Entdeckung neuer Ionisatoren war vor allem die Beobachtung des Sättigungsstromes entscheidend für die Entwicklung

1) Vortrag gehalten auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran im September 1905.

der neuen Theorie; es zeigte sich nämlich, daß bei schwacher Ionisierung die Stärke des elektrischen Stromes nicht dauernd proportional der elektromotorischen Kraft wächst, sondern erst langsamer zunimmt und dann einem konstanten Grenzwert sich nähert. Es ist das Verdienst J. J. Thomsons, daß er die Gründe dieser Erscheinung richtig erkannte und die neue Ionentheorie in den Hauptzügen entwickelte. Diese Ionentheorie der unselbständigen Strömung ist heute wohl fast allgemein angenommen. Sie ist auf folgenden drei Voraussetzungen aufgebaut.

Die erste derselben ist die atomistische Hypothese der Elektrizität. Nach ihr tritt die Elektrizität in einzelnen diskreten positiven und negativen Elementarquanten auf; die Ionen sind nach ihr frei bewegliche Elementarquanten, ihre geordnete Bewegung ist die elektrische Strömung.

Nach der zweiten Hypothese erfolgt diese Bewegung der Ionen gemäß dem Ohmschen Gesetze, d. h. der Widerstand, welchen die Ionen bei ihrer Bewegung im elektrisch neutralen Medium erfahren, ist so groß, daß wir im Durchschnitt ihre Beschleunigung gleich Null und damit ihre Geschwindigkeit in irgend einem Punkte der Strombahn proportional und parallel der hier wirkenden Kraft setzen dürfen; ihre Geschwindigkeit in einem elektrischen Felde von der Stärke Eins definieren wir darum als „spezifische Geschwindigkeit" oder als „Beweglichkeit".

Die dritte Voraussetzung der Theorie ist die Annahme, daß im stationären Zustand in einem elektrisch durchströmten Gas ein dynamisches Gleichgewicht bestehe zwischen drei an den Ionen sich abspielenden Vorgängen, nämlich zwischen dem Entstehen der Ionen aus neutralen Teilchen (Ionisierung), zwischen der Wiedervereinigung der Ionen zu neutralen Teilchen und zwischen dem Transport der Ionen durch die elektrische Strömung. Und will man ganz exakt sein, so hat man in dieses Gleichgewicht noch zwei weitere Faktoren eintreten zu lassen, nämlich die Diffusion der Ionen und ihre Adsorption an den Wänden, welche das ionisierte Gas begrenzen.

Auf Grund der angegebenen drei Voraussetzungen hatte die mathematische Theorie folgende Größen zu einer Formel zu verknüpfen: die Stromstärke $i$; die Spannung $V$; die Koordinaten $x$, $y$, $z$; die spez. Ionenzahlen $n_p$ und $n_n$; das Elementarquantum $\varepsilon$; die spez. Geschwindigkeiten $v_p$ und $v_n$; die Ionisierungsstärke $q$ und den Koeffizienten der Wiedervereinigung $\alpha$. Die Differentialgleichungen, welche diese Größen verknüpfen und den stationären Zustand definieren, ließen sich bis jetzt nur durch Näherungsformeln lösen.

Mit Recht sahen J. J. Thomson und seine Mitarbeiter ihre nächste Aufgabe in der experimentellen Prüfung der Theorie der unselbständigen Strömung, die von ihnen begründet und von Riecke und Mie später weiter ausgebaut wurde. Sie bestimmten in erster Linie die von der Theorie geforderten Ionenkonstanten. Von Townsend, Thomson und H. A. Wilson wurde der Wert des elektrischen Elementarquantums experimentell ermittelt. Dank ihren Arbeiten darf heute gesagt werden, daß das elektrische Elementarquantum bis auf wenige Prozente gleich $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten zu setzen ist. Thomson und seine Mitarbeiter bestimmten ferner die spez. Geschwindigkeiten der Ionen und den Koeffizienten ihrer Wiedervereinigung.

Nachdem dies geschehen ist und nachdem genaue, wohl definierte Messungen[1]) der Elektrodenspannung und Stromstärke in ionisierter Luft eine sehr gute Übereinstimmung mit der Rieckeschen Formel ergeben haben, darf gesagt werden, daß die experimentelle und theoretische Forschung über die unselbständige Strömung zu einem vorläufigen Abschluß gediehen ist. Indes harren noch wichtige Fragen ihrer Lösung, nämlich Fragen, welche die Natur der Ionen der unselbständigen Strömung betreffen. So ist zwar bereits sicher gestellt, daß der Koeffizient der Wiedervereinigung eine Funktion des Gasdruckes ist. Aber exakte Untersuchungen über die Art dieser Funktion fehlen noch, ebenso fehlen Untersuchungen über die Abhängigkeit jenes Koeffizienten von der Temperatur. Weiter ist noch ein dunkler Punkt die Valenzzahl der Gasionen. H. A. Wilson hat in seinen Kondensationsversuchen an Ionen neben Tröpfchen, welche nur ein einfaches elektrisches Elementarquantum trugen, auch Tröpfchen gefunden, deren Ladung doppelt so groß war als das Elementarquantum. Warum die Gasionen nur einwertig sein sollen, wie in der Regel angenommen wird, ist nicht einzusehen. Noch schwieriger als Untersuchungen über die Valenzzahl der Gasionen dürften Untersuchungen sein, welche die Masse der Gasionen zum Zielpunkt haben. Bis jetzt ist durch Rieckes und Langevins theoretische Untersuchungen sicher gestellt, daß die Ionen von der bekannten kleinen Geschwindigkeit in unselbständigen Strömungen Aggregate aus einer Anzahl von Gasteilchen sind, die an ein Elementarquantum angelagert sind. Dieses Faktum haben wir in Zusammenhang zu bringen mit der herrschenden Anschauung über das Wesen der elektrischen Dissoziierung oder

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **17**, 518, 1905.

Ionisierung. Nach dieser Anschauung ist das Kathodenstrahlteilchen, das negative Elektron, ein Bestandteil des chemischen Atoms. Durch die Abtrennung eines negativen Elektrons von einem Atom, erhält man ein freibewegliches negatives Elementarquantum, das negative Elektron, und ein frei bewegliches positives Elementarquantum, den positiven Atomrest. Indem wir frei bewegliche Elementarquanta als Ionen bezeichnen, können wir auch sagen, daß wir durch die charakterisierte Dissoziierung des neutralen Atoms zwei Ionen gewonnen haben, nämlich wie wir uns sachgemäß ausdrücken können, ein negatives Elektronion und ein positives Atomion. Wir kennen in der Tat einen Fall unselbständiger Strömung, deren negative Ionen schnell bewegliche negative Elektronionen sind, es ist dies die Strömung in einem hochtemperierten Flammengas. Um von den Atom- und Elektronionen, die nach der Hypothese immer zuerst gebildet werden, zu den schwer beweglichen elektrisch geladenen Atomgruppen zu gelangen, müssen wir die Annahme machen, daß in einem Gase von höherem Druck und mäßiger Temperatur ein großer Teil der Atom- und Elektronionen neutrale Gasatome anlagert und so zu schwer beweglichen Ionen wird. In welcher Weise und in welchem Maße indes diese Anlagerung erfolgt, darüber fehlen uns bis jetzt sichere Kenntnisse. Die Erforschung dieser Umbildung von Elektron- und Atomionen zu schwer beweglichen Ionen führt dann vielleicht auch zu einer befriedigenden Erklärung der Wasseranlagerung an die Gasionen, wie sie bereits in feuchten Gasen und noch mehr bei der Kondensation übersättigten Wasserdampfes unserer Erfahrung bekannt ist.

Ich gehe über zu dem zweiten Teil meines Berichtes, zu den elektrischen Strahlen. Meine Herren, der Grund, warum in Deutschland die Korpuskulartheorie der Kathodenstrahlen erst spät allgemein angenommen wurde, ist zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß Heinrich Hertz sich gegen sie ausgesprochen hat.[1])

1) Anmerkung bei der Drucklegung. — Dieser Satz hat seine jetzige Fassung erst nach dem Vortrag erhalten. Die ursprüngliche Fassung schloß nicht das Mißverständnis aus, daß Hertz in den Kathodenstrahlen ultraviolettes Licht sah. Hierauf wies Herr v. Geitler den Vortragenden hin.

H. Hertz hat seine Ansicht über die Kathodenstrahlen in folgenden Worten (Wied. Ann. **19**, 816, 1883) zusammengefaßt. „Diese Kathodenstrahlen sind elektrisch indifferent, unter den bekannten Agentien ist das Licht die ihnen am nächsten verwandte Erscheinung. Die Drehung der Polarisationsebene des letzteren ist das Analogon zur Beugung der Kathodenstrahlen durch den Magnet.

Hertz stellte experimentell fest, daß die Kathodenstrahlen in Divergenz mit den elektrischen Kraftlinien oder sogar außerhalb eines elektrischen Feldes verlaufen können. Hieraus und aus anderen Gründen glaubte er schließen zu müssen, daß die Kathodenstrahlen nicht eine Bewegung oder Strömung elektrischer Teilchen darstellen können, denn diese müßte immer längs der elektrischen Kraftlinien verlaufen. Hertz hatte damit das Prinzipielle an der Erscheinung getroffen, aber die kurze Zeit, die er auf die Kathodenstrahlen verwendete, genügte nicht zur Entwickelung der Erkenntnis, daß das prinzipiell scheinbar unzulässige in den Kathodenstrahlen realisiert sei.

Es ist merkwürdig, daß wir nach dem Erscheinen der Arbeiten von Wiechert und Thomson uns kaum mehr des Einwandes von Hertz erinnerten. Heute finden wir es in der Emissionstheorie der elektrischen Strahlen selbstverständlich, daß eine geordnete Bewegung oder Strömung elektrischer Teilchen möglich ist, die nicht dem Ohmschen Gesetz folgt, bei welcher also Beschleunigungen auftreten oder mit anderen Worten, bei welcher die Geschwindigkeit nicht mehr proportional ist der örtlichen Kraft, sondern proportional der Quadratwurzel aus der frei durchlaufenen Spannungsdifferenz.

Mehr Widerstand als diese Erkenntnis einer neuen Art elektrischer Strömung fand die Konsequenz der Emissionstheorie der Kathodenstrahlen, daß das Kathodenstrahlteilchen eine Geschwindigkeit besitzen kann, welche an diejenige des Lichtes heranreicht. Noch im Jahre 1896 glaubten selbst Autoren, welche über die Kathodenstrahlen arbeiteten, dieser Konsequenz wegen die Emissions- oder Elektronentheorie der Kathodenstrahlen ablehnen zu müssen. Und gerade darin scheint mir ein Verdienst Wiecherts und Thomsons zu liegen, daß sie einerseits positiv sich zu jener Konsequenz bekannten, andererseits in dem Kathodenstrahlteilchen ein neues Atom erkannten, das bis dahin in der Erfahrung der Physik und Chemie fehlte.

Mit Recht konzentrierte sich nach den ersten Erfolgen der Elektronentheorie das Interesse auf die Ermittelung der spez. Ladung $\varepsilon/\mu$

---

Wenn diese Anschauung richtig ist, so ist man durch die Erscheinungen gezwungen, verschiedene Arten von Kathodenstrahlen anzunehmen, deren Eigenschaften ineinander übergehen, welche den Farben des Lichtes entsprechen und welche sich unterscheiden nach Phosphoreszenzerregung, Absorbierbarkeit und Ablenkbarkeit durch den Magnet.

Die diesen Ansichten am nächsten stehenden früheren sind die von den Herren E. Wiedemann und E. Goldstein geäußerten. Wenn man die unten zitierten Stellen mit dem gegenwärtigen vergleicht, wird man ebenso leicht die Übereinstimmungen, wie die Abweichungen erkennen".

und auf die Masse des Elektrons. Thomson stellte in einer wichtigen Untersuchung fest, daß die negativen Teilchen, welche von einer belichteten Zinkplatte ausgehen einerseits im Vakuum die spez. Ladung der Kathodenstrahlen, andererseits in der atmosphärischen Luft das Elementarquantum elektrischer Ladung besitzen. Thomson zog aus diesen Beobachtungen die Schlußfolgerung, daß die Ladung des Kathodenstrahlteilchens gleich dem elektrischen Elementarquantum sei. Und diese Ansicht ist heutzutage so eingewurzelt, daß kaum mehr bei einem Autor ein Zweifel über die Größe und über die Konstanz der Ladung eines Strahlteilchens sich findet.

Indem man die Frage nach der Ladung des Kathodenstrahlteilchens oder des Elektrons, wie es heute in der Regel heißt, für erledigt erachtete, konnte man die Interpretation seiner Masse sich zur Aufgabe stellen. Es lag von vornherein der Gedanke nahe, daß die magnetische Feldenergie des Elektrons ganz oder zum Teil mit seiner kinetischen Energie zu identifizieren sei, daß also sein Beschleunigungskoeffizient oder seine Masse elektromagnetischer Natur sei. Ist dem so, ist die Masse eine Funktion der Konfiguration der aus dem Elektron entspringenden elektrischen Kraftlinien, so muß eine Deformation der Konfiguration der Kraftlinien eine Änderung der Masse des Elektrons bedingen. Eine solche Deformation ist bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit zu erwarten. Und in der Tat ergeben die Messungen Kaufmanns an den schnellen Kathodenstrahlen des Radiums eine Abnahme der spez. Ladung der Strahlen bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit.

Auf die experimentellen Resultate Kaufmanns folgte eine große Anzahl theoretischer Untersuchungen über das Verhalten des Elektrons bei Nahelichtgeschwindigkeit oder Überlichtgeschwindigkeit. Will man sich bei deren Würdigung nicht auf die mathematische Seite beschränken, so muß man vom physikalischen Standpunkt aus darauf hinweisen, daß die meisten dieser Untersuchungen notgedrungen aufgebaut sind auf einer Hypothese über die Konfiguration des elektrischen Feldes des Elektrons oder über die Form des Elektrons. Man kann in der Feinheit und Gründlichkeit dieser theoretischen Untersuchungen einen Beweis dafür sehen, wie weit die Kathodenstrahlforschung bereits gediehen ist; wir können darum auch von ihr mit Recht sagen, daß sie einen vorläufigen Abschluß erreicht hat. Freilich ist auch hier noch ein weiterer Ausbau wünschenswert. Über die Erscheinung der Zerstreuung und Reflexion der Kathodenstrahlen bestehen noch Differenzen zwischen verschiedenen Autoren. Und selbst über den ge-

nauen Wert der spez. Ladung langsamer Kathodenstrahlen besteht noch keine Übereinstimmung. Bisher galt der Kaufmann-Simonsche Wert $\left(\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}865 \cdot 10^7 \text{ m. E.}\right)$ als der genaueste. Indes haben neuere Untersuchungen fast durchweg einen kleineren Wert ergeben. Auch aus dem Zeeman-Effekt berechnet sich ein kleinerer. Drude bezweifelt auf Grund gewisser optischer und anderer Überlegungen die Genauigkeit des Kaufmann-Simonschen Wertes. Aus einer neuen möglichst exakten Bestimmung von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ für langsame Kathodenstrahlen sind weitere Untersuchungen über die Abhängigkeit der spez. Ladung von der Geschwindigkeit wünschenswert.

Ungleich weniger weit als die negativen Strahlen, die Kathodenstrahlen, sind die positiven, die von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen erforscht. Sehen wir ab von den Untersuchungen über die $\alpha$-Strahlen des Radiums, so liegen über die spez. Ladung der Kanalstrahlen nur die Messungen von W. Wien vor. Er fand ihre spez. Ladung erstens viel kleiner als diejenige des negativen Elektrons, nämlich von der Ordnung des elektrolytischen Wasserstoffions, zweitens stellte er fest, daß im Unterschied von den Kathodenstrahlen die spez. Ladung der Kanalstrahlen variiert mit der Natur des Gases, in welchem sie erzeugt werden. Auch bei der theoretischen Interpretation dieser experimentellen Resultate Wiens wird in der Regel als selbstverständlich die Voraussetzung gemacht, daß die Ladung des Kanalstrahlteilchens gleich derjenigen des elektrischen Elementarquantums sei. Auf Grund dieser Voraussetzung ist dann die Masse des Strahlteilchens mit den Teilchen des jeweiligen Gases zu identifizieren. Wien hat indessen noch eine weitere Beobachtung an den Kanalstrahlen gemacht. Es zeigte sich sowohl im elektrischen wie im magnetischen Ablenkungsfelde eine Dispersion des Kanalstrahlenbündels. Es sind mehrere Erklärungen dieser Erscheinungen versucht worden. Indes dürfte wohl keine allgemein befriedigend sein. Vielleicht empfiehlt es sich, vor weiteren theoretischen Versuchen die merkwürdige Erscheinung noch eingehender experimentell zu analysieren. Freilich sind hierbei große Schwierigkeiten zu überwinden. Wer einmal an den Kanalstrahlen gearbeitet hat, kennt ihre zersetzende oder zerstäubende Wirkung, die sie auf jedes Material ausüben, auf das sie fallen; aus diesem Grund ist es kaum möglich, die Gasatmosphäre an der Kathode für längere Zeit zu definieren.

Meine Herren, nachdem ich nun die Forschungsresultate über die

Kanal- oder Kathodenstrahlen skizziert habe, ist es gerechtfertigt, wenn ich an die große Dissymetrie der positiven und der negativen Elektrizität erinnere, welche durch die Erforschung der elektrischen Strahlen enthüllt worden ist. Wir kennen wohl ein negatives Elektron von einer Masse, die nur ein kleiner Bruchteil der Masse des chemischen Atoms ist. Aber unsere bisherige Erfahrung kennt nicht ein positives Elektron von gleich kleiner Masse. Auch soweit das Studium des Zeeman-Effektes einen Schluß auf die Zentren der Lichtemission erlaubt hat, treten uns als solche Zentren bis jetzt nur negative Elektronen entgegen, nicht auch positive.

Viele Autoren vertreten die Ansicht, daß die negativen Elektronen abtrennbare Bestandteile der neutralen chemischen Atome sind, und daß die Ionisierung eben in einer solchen Abspaltung negativer Elektronen von neutralen Atomen bestehe. Der verbleibende Atomrest stellt dann, wie bereits bemerkt wurde ein positives Ion dar. Es ist wohl nicht zulässig, anzunehmen, daß das positive Ion oder das positiv geladene Kanalstrahlteilchen in seiner ganzen Ausdehnung homogen positiv elektrisch geladen sei. Denn es ist mindestens wahrscheinlich, daß die positiven Ionen eines Gases die Träger[1]) von Serienspektren sind und die Zentren von deren Emission enthüllt der Zeeman-Effekt gerade als negative Elektronen. Somit werden wir zu der Ansicht geführt, daß das positive Ion oder das Kanalstrahlteilchen selbst wieder eine komplizierte Struktur aus diskreten Teilchen darstellt. Eine Anzahl dieser Unterteilchen sind jedenfalls negative Elektronen; der Frage nach der Natur des positiven Restes im chemischen Atom sind wir indes mit dieser Erkenntnis noch nicht näher gekommen. Wir müssen gestehen, daß wir diese Frage vorderhand nicht beantworten können. Wir können aber andererseits auch behaupten, daß vorderhand zur Erklärung der uns bis jetzt bekannten Tatsachen die Kenntnis genügt, daß es negative Elektronen gibt, und daß sich diese bei der Ionisierung von neutralen chemischen Atomen abspalten lassen. Die Frage nach der Struktur der positiven Elektrizität oder nach jener wenigstens scheinbaren Dissymetrie von positiver und negativer Elektrizität wird sich wahrscheinlich erst auf Grund neuer Erfahrungen beantworten lassen. Und vielleicht wird die Beantwortung jener Frage auch eine Revision unserer bisherigen dualistischen Auffassung von der Elektrizität oder wenigstens eine

---

1) Anmerkung bei der Korrektur. Diese vom Verfasser aufgestellte Hypothese ist von ihm mit Hilfe des Dopplereffektes an Kanalstrahlen unterdessen als richtig erwiesen worden. Vergl. Phys. Zeitschr. **6**, 892, 1905; **7**, 249, 1906.

Modifikation derselben notwendig machen, und vielleicht wird es dann auch gelingen, auf Grund unserer erweiterten und verbesserten Kenntnisse von der Elektrizität allgemein zufriedenstellend die Schwerkraft auf elektrischer Grundlage zu erklären.

Nach den Ausführungen über die elektrischen Strahlen gehe ich nun über zu dem Bericht über die selbständigen Strömungen. Mit dieser Bezeichnung sind gemeint der positive Spitzenstrom, der Glimmstrom und der Lichtbogen. Selbständig heißen diese Strömungen deshalb, weil sie die Ionen in ihrer Bahn selbst erzeugen und darum unabhängig von einem sekundären Ionisator zu bestehen vermögen. Während die unselbständige Strömung bei einer beliebig kleinen Elektrodenspannung möglich ist, ist eine selbständige Strömung unterhalb eines gewissen Minimums der Spannungsdifferenz ihrer Elektroden nicht möglich. Die zwei Stromarten, die unselbständige und die selbständige Strömung gehorchen prinzipiell verschiedenen Gesetzen. Obwohl über die selbständigen Strömungen ungleich mehr Beobachtungsmaterial vorliegt als über die unselbständigen, so sind jene doch noch viel weniger erforscht als diese und von einer mathematisch formulierten Theorie der selbständigen Strömungen sind wir heute noch weit entfernt. Wir können vorerst nur die leitenden Gesichtspunkte angeben, nach denen die selbständigen Strömungen experimentell und theoretisch analysiert werden müssen.

Daß die Kathoden- und die Kanalstrahlen neutrale Gasteilchen durch ihren Stoß zu ionisieren vermögen, ist eine schon vor längerer Zeit bekannte Tatsache. Da wir beide Strahlenarten als Ionen von großer Geschwindigkeit betrachten können, so war zu erwarten, daß auch die Ionen einer unselbständigen Strömung unter dem Einfluß eines starken elektrischen Feldes eine genügend große kinetische Energie zu erlangen vermögen, um durch ihren Stoß auf neutrale Gasatome als Ionisatoren wirken zu können. Es ist das Verdienst Townsends und Thomsons, diese Folgerung aus der Beobachtung gezogen zu haben, daß die Stärke einer unselbständigen Strömung nach Erreichung des Sättigungswertes unter Umständen weiter zu wachsen vermag bei steigender Elektrodenspannung. In der Ionisierung durch den Stoß bewegter Ionen ist der Schlüssel zum Verständnis der selbständigen Strömungen gegeben. Um dies Verständnis zu gewinnen, haben wir drei Erkenntnisse zu kombinieren.

Erstens müssen wir beachten, daß ein positives oder negatives Ion nicht bei beliebig kleiner Geschwindigkeit ein neutrales Atom durch seinen Stoß zu ionisieren vermag, sondern daß zu diesem Zwecke

seine kinetische Energie oberhalb eines gewissen Minimums liegen muß. Dieser wichtige Satz ergibt sich einmal aus der direkten Beobachtung, er läßt sich indes auch theoretisch aus anderen bekannten Tatsachen ableiten, wie hier nicht näher ausgeführt sein mag. Auch bei der Ionisierung eines Gases durch Röntgenstrahlen müssen wir etwas ähnliches annehmen. Wir müssen nämlich dem Querschnitt eines Röntgenstrahlenbündels eine gewisse Struktur hinsichtlich der Energieverteilung zuschreiben; die Ionisierung von Gasatomen kann nur an solchen Stellen des Querschnittes erfolgen, an denen die Dichte der Strahlungsenergie oberhalb eines gewissen Minimums liegt. Darum werden in einem Gase nicht alle Atome durch einfallende Röntgenstrahlen ionisiert, sondern nur einige wenige.

Die zweite Überlegung, die wir zur Erklärung der selbständigen Strömungen anzustellen haben, wird durch folgende Sätze skizziert. Die Ionen der selbständigen Strömungen erhalten das Minimum von kinetischer Energie, das sie zur Ionisierung benötigen, aus dem elektrischen Spannungsfeld, indem sie ein Minimum von Spannungsdifferenz, die Ionisierungsspannung, frei durchlaufen. Hieraus ergibt sich eine wichtige Folgerung für die Einstellung des Spannungsabfalls in den selbständigen Strömungen. Er muß sich, wie auf der Hand liegt, den mittleren freien Weglängen der Ionen anpassen und auf diesen im Minimum immer so groß sein, daß am Ende der freien Weglänge die hier notwendige Ionisierung erfolgen kann. In dieser Forderung liegt die Erscheinung begründet, daß sich die selbständigen Strömungen in einzelne Ionisierungsschichten teilen, von denen jeder ein ihr eigentümliches Minimum von Spannungsabfall zukommt. Ferner enthält diese Forderung für die Einstellung des Spannungsabfalls eine Vorschrift für die Art der Bewegung der Ionen in den selbständigen Strömungen. In diesen folgt nämlich die Bewegung der Ionen einem ganz anderen Gesetz als in der unselbständigen Strömung. In den Querschnitten einer Schicht der selbständigen Strömungen ist die Geschwindigkeit nicht mehr proportional der örtlichen elektrischen Kraft gemäß dem Ohmschen Gesetze, sondern ist proportional der Quadratwurzel aus der bis dahin frei durchlaufenen Spannungsdifferenz, genau wie es bei Kathoden- und Kanalstrahlen der Fall ist. Die Schichten der selbständigen Strömungen können wir darum auch betrachten als Bündel positiver oder negativer elektrischer Strahlen, die in dem elektrischen Feld der Strömung verlaufen und eben diese Strömung selbst darstellen.

An dritter Stelle haben wir bei den selbständigen Strömungen folgende Überlegung zu berücksichtigen.

Damit eine elektrische Strömung in einem Gas dauernd selbständig bestehen kann, müssen gleichzeitig, sowohl die positiven wie die negativen Ionen, neue Ionen entgegengesetzten Vorzeichens erzeugen zum Ersatz der Ionen, welche durch die Wiedervereinigung oder durch den elektrischen Transport verschwinden. Denn würden beispielsweise nur die negativen Ionen ionisierend wirken, so würden sie wohl auf ihrer Wanderung nach der Anode vor sich her neue negative und positive Ionen durch Stoßionisierung erzeugen können, aber hinter ihnen würde die Strombahn an negativen Ionen leer werden, und hätten die letzten dieser Art die Anode erreicht, so müßte die Strömung aus Mangel an negativen Ionen erlöschen. Dies tritt aber nicht ein, wenn die positiven Ionen ihrerseits wieder neue negative Ionen an der Kathode erzeugen zum Ersatz der weggewanderten.

Nachdem ich hiermit die Gesichtspunkte für die Betrachtung der selbständigen Strömungen gekennzeichnet habe, wären die einzelnen selbständigen Strömungen, nämlich der positive Spitzenstrom, der Glimmstrom und der Lichtbogen kurz zu charakterisieren. Dies an dieser Stelle zu tun, fehlt die Zeit. Ich beschränke mich deshalb darauf, die nächsten Zielpunkte für die weitere theoretische und experimentelle Behandlung der selbständigen Strömungen anzugeben.

Es liegt auf der Hand, daß die Ionentheorie der selbständigen Strömungen nicht auf der Voraussetzung der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes basiert werden darf; die Definition einer spez. Geschwindigkeit der Ionen verliert für die selbständigen Strömungen ihren Sinn. Eine zukünftige mathematische Ionentheorie dieser Strömungen muß vielmehr zunächst für die einzelne Ionisierungsschicht unter Angabe von Grenzbedingungen die Differentialgleichungen aufstellen, welche die Stromstärke, die Spannung, die Raumkoordinaten, die freien Weglängen, die spez. Zahlen, die Koeffizienten der Wiedervereinigung und die Ladung der Ionen miteinander verbinden.

Die weitere experimentelle Analyse der selbständigen Strömungen hat in erster Linie den Spannungsabfall der einzelnen Schichten genau zu messen. Für den Abfall der Spannung an der Kathode des Glimmstromes hat bereits vor mehr als einem Jahrzehnt Warburg ein Beispiel solcher Messungen gegeben, indem er zeigte, daß ein solches Minimum des Spannungsabfalls, der normale Kathodenfall des Glimmstromes existiert, und daß es von einer Reihe von Faktoren unabhängig ist. Es ist erstaunlich, daß für den Spannungsabfall der einzelnen Schicht der positiven Lichtsäule bis heutzutage nicht analoge Untersuchungen angestellt worden sind. Für den Lichtbogen sind erst

in neuester Zeit derartige Untersuchungen in Angriff genommen worden; auch sein Kathodenfall liegt als Ionisierungsspannung notgedrungen oberhalb eines bestimmten Minimums und dieses ist ebenfalls unabhängig von einer Reihe von Faktoren. Daß der Lichtbogen noch in einer anderen Hinsicht für die Ionentheorie interessant ist, sei nur im Vorbeigehen bemerkt. An seinen hochtemperierten Elektroden treten nämlich, wie Duddell neuerdings experimentell unzweifelhaft festgestellt hat, beträchtliche innere elektromotorische Kräfte auf. Zur Erklärung derselben wird die Ionentheorie der elektrischen Leitung in Gasen der Ionentheorie der elektrischen Leitung in Metallen die Hand reichen müssen.

Zum Schlusse meines Berichtes sei noch kurz die Rede von der Bedeutung, welche die Forschung über die Elektrizität in Gasen für benachbarte Gebiete gewonnen hat.

Sie alle werden mir darin beistimmen, daß der jüngste Zweig der physikalisch-chemischen Forschung, die Lehre von der Radioaktivität, sich nicht so erstaunlich schnell hätte entwickeln können, wenn sie nicht den größten Teil ihrer Methoden fertig von der Forschung über die elektrischen Erscheinungen in Gasen übernehmen hätte können. So konnte zur Messung von Aktivitäten unverweilt der Sättigungsstrom in einem ionisierten Gasvolumen zur Verwendung kommen und an die Untersuchung der $\alpha$- und $\beta$-Strahlen konnte man mit den durchgearbeiteten Ideen über elektrische Strahlen und zum Teil mit erprobten Methoden herantreten. Ebenso wird allgemeine Übereinstimmung darüber herrschen, daß die Erforschung der Luftelektrizität neue Impulse durch die Untersuchungen über die Elektrizität in Gasen gewonnen hat. Das Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit, des elektrischen Feldes und der elektrischen Ladungen in der Atmosphäre hat durch die Ionentheorie und die von ihr ausgelösten Untersuchungen bedeutende Förderung erfahren.

Noch nicht soviel Nutzen wie die Radioaktivität und die Luftelektrizität hat ein anderer Zweig der Physik, die Spektralanalyse aus der Forschung über die Elektrizität in Gasen gezogen. Wohl benützt die Spektralanalyse schon seit mehr als einem halben Jahrhundert die elektrischen Ströme in Gasen zur Erzeugung von diskontinuierlichen Spektren; aber der Mechanismus dieser Erzeugung, der Ursprung der Linien- und Bandenspektra ist noch nicht allgemein befriedigend aufgeklärt. Eine solche Aufklärung dürfte nur dadurch zu gewinnen sein, daß wir erst die rein elektrischen Vorgänge bei der Erzeugung von Gasspektren möglichst gründlich erforschen; Kayser hat darum, wie mir scheint, mit Recht seinem Handbuch der Spektro-

skopie breite Abschnitte zur Charakteristik der elektrischen Strömungen eingefügt.

Die Annahme, daß in einem ionisierten Gase neben neutralen Gasatomen positive und negative Ionen vorhanden sind, führt die Spektralanalyse vor die Frage, welches die Träger der verschiedenartigen Spektra eines Gases sind. Hiermit hat sie die Frage zu kombinieren, aus welchen Energiequellen die emittierte Lichtenergie stammt.

Bezüglich der Röntgenstrahlung werden diese Fragen heute ziemlich allgemein dahin beantwortet, daß ihre Energiequelle die kinetische Energie von Elektronionen oder Kathodenstrahlen ist und daß ihre Träger beschleunigte negative Elektronionen sind.

Bezüglich des Linien- und Bandenspektrums sind jene Fragen vorderhand nur durch folgende Arbeitshypothesen zu beantworten. Das Linienspektrum eines Gases hat seine Energiequelle in der kinetischen Energie der Teilchen des ionisierten Gases, seinen Träger in den positiven Atomionen oder genauer in gewissen Systemen negativer Elektronen, welche in den positiven Atomionen enthalten sind. Diese Hypothese wird zunächst vor allem durch die Tatsache gestützt, daß ein Gas nur dann sein Linienspektrum emittiert, wenn es gleichzeitig ionisiert und hoch temperiert ist. Das Bandenspektrum eines Gases dagegen dürfte seine Energiequelle in der potentiellen Energie haben, welche das positive und das negative Ion in Bezug aufeinander besitzen und welche bei der Wiedervereinigung wenigstens zum Teil in Lichtenergie verwandelt werden kann. Nach dieser Hypothese ist mit der Ionisierung eines Gases die Emission des Bandenspektrums ebenso notwendig verbunden wie die Wiedervereinigung der Ionen. Und es ist gewiß bemerkenswert, daß nach Versuchen von Pohl Luft in gleicher Weise ein Bandenspektrum emittiert, mag sie mit Kathodenstrahlen oder mit den $\alpha$-Strahlen des Radiotellurs oder mit Röntgenstrahlen ionisiert werden.

Endlich haben wir noch auf die Aufgaben hinzuweisen, welche die elektrischen Erscheinungen in Gasen der Chemie stellen. Wir wissen, daß die selbständigen Strömungen in chemisch zusammengesetzten Gasen eine große Anzahl von Reaktionen auslöst. Aber bis jetzt sind erst zwei derartige Reaktionen Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen wegen der praktischen Bedeutung, die sie besitzen; es ist die Ozonisierung und die Stickstoffoxydation. Die elektrische Ozonisierung ist vor allem von Warburg in einer Reihe von Untersuchungen quantitativ analysiert worden. Über die Stickstoffoxyda-

tion liegen dagegen vorderhand überwiegend qualitative Untersuchungen vor; aus ihnen läßt sich indes die Hoffnung gewinnen, daß das Stickstoffproblem mit Hilfe der elektrischen Strömung in Gasen seine Lösung finden wird.

Überblicken wir zum Schlusse den Weg, welche die Forschung über die Elektrizität in Gasen bis jetzt zurückgelegt hat, so dürfen wir sagen, daß sie im letzten Jahrzehnt größere Fortschritte erzielt hat als in den vorhergehenden fünf Jahrzehnten zusammen. Wir haben prinzipiell neue Erkenntnisse über die Arten elektrischer Strömung gewonnen und vor allem über die atomistische Struktur der Elektrizität. Die Forschung über die Elektrizität in Gasen hat aber auch noch eine große Anzahl ungelöster Probleme klarzustellen, das höchste und letzte Ziel, das sie in Zusammenarbeit mit der Spektralanalyse und der Chemie erreichen kann, wird eine Antwort auf die Frage sein, aus welchen Teilchen und nach welchem Plane die chemischen Atome aufgebaut sind.

(Eingegangen 1. Oktober 1905.)

---

# Über die Adsorption der Gasionen und ihre Bedeutung für die Luftelektrizität.

Von **H. Ebert.**

Literatur.

1. Joh. Stark, Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902; 6. Teil, 3. Kapitel, S. 373 ff. und die dort angegebene Literatur.
2. J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **5**, 346, 1903.
3. J. Zeleny, Phil. Mag. (5) **46**, 120, 1898.
4. — Phil. Trans. A. **195**, 193, 1900.
5. Townsend, Phil. Trans. A., **193**, 129, 1900.
6. Ed. Riecke, Göttinger Nachr. 1903, Heft 2.
7. G. C. Simpson, Phil. Mag. (6) **6**, 589, 1903 und Phys. Ztschr. **4**, 480, 1903.
8. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. u. Chem. (3) **29**, 1, 1886.
9. H. Ebert, Phys. Ztschr. **5**, 135, 1904 und Meteorol. Ztschr. **21**, 201, 1904.
10. A. Winkelmann, Ann. d. Phys. **66**, 1, 1898.
11. Fr. Exner und Rob. Hofmann, Boltzmann-Festschrift. Leipzig, 600, 1904.
12. J. C. Mc Lennan und E. F. Burton, Phys. sciences series. University

of Toronto studies **3**, 27, 1903; Phys. Review **16**, 184, 1903; Phys. Ztschr. **4**, 553, 1903.
13. A. Voller, Phys. Ztschr. **4**, 666, 1903.
14. J. J. Borgmann, Phys. Ztschr. **5**, 542, 1904.
15. E. Villari, Phil. Mag. (6) **1**, 535, 1901; Rend. R. Accad. dei Lincei **9** und **12**, 1900; Phys. Ztschr. **2**, 178, 1900 und **2**, 360, 1901.
16. E. Dorn, Phys. Ztschr. **2**, 238, 1901.
17. J. Zeleny, Phys. Ztschr. **4**, 667, 1903.
18. E. Villari, Phys. Ztschr. **2**, 360, 1901.
19. A. Schmauß, Ann. d. Phys. (4) **9**, 224, 1902.
20. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. u. Chem. (3) **46**, 584, 1892.
21. H. Ebert, Gerlands Beiträge zur Geophysik **6**, 66, 1903.
22. J. Elster und H. Geitel, Ztschr. f. Instrumentenkunde **24**, 193, 1904.
23. H. Gerdien, Phys. Ztschr. **6**, 647, 1905.
24. Fr. Exner, Sitzungsber. Wiener Akad. II, 1, **93**, 222, 1886; hier auch; die Literaturnachweise über die sehr zahlreichen Untersuchungen des Verf. Vergl. ferner H. Gerdien: „Die atmosphärische Elektrizität" in A. Winkelmanns großem Handbuche der Physik. 2. Aufl. **4**, 1, S. 687, 1905.
25. Lord Kelvin (William Thomson), Gesammelte Abhandl. zur Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus. Deutsche Ausgabe von Levy und Weinstein § 259, S. 194, 1890.
26. J. Elster und H. Geitel, Phys. Ztschr. **1**, 11, 1899; Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity **4**, 213, 1899 und Ann. d. Phys. (4) **2**, 425, 1900.
27. H. Ebert, Phys. Ztschr. **2**, 662, 1901.
28. — Phys. Ztschr. **6**, 830, 1905.
29. H. Gerdien, Phys. Ztschr. **4**, 632, 1903; Göttinger Nachr. 1903, 382; 1904, 277.
30. H. Mache, Phys. Ztschr. **4**, 717, 1903.
31. H. Gerdien, Phys. Ztschr. **6**, 800, 1905; Gött. Nachr. 1905, Heft 3; Terr. Magn. a. Atmosph. El. **10**, 65, 1905.
32. H. Ebert, Phys. Ztschr. **6**, 826, 1905.
33. J. Elster und H. Geitel, Phys. Ztschr. **3**, 574, 1902; **4**, 522, 1903; **5**, 11, 1903.
34. Townsend, Phil. Trans. D. **193**, 129, 1900.
35. Mc Clung, Phil. Mag. (6) **3**, 283, 1902 und (7) **1**, 81, 1904.
36. P. Langevin, Thèse Université Paris 1902.
37. T. Retschinsky, Göttinger Inaug.-Diss. 1905.
38. H. Mache und R. Hofmann, Phys. Ztschr. **6**, 340, 1905.
39. H. Mache, Sitzungsber. Wiener Akad. IIa, **114**, 1377, 1905.
40. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **1**, 486, 1900 und **3**, 298, 1900.
41. H. Ebert, Phys. Ztschr. **6**, 641, 1905.
42. — Phys. Ztschr. **3**, 338, 1902 und **6**, 825, 1905.
43. P. Langevin, Compt. rend. **140**, 305, 1905.
44. Aitken, Proc. Roy. Soc. Edinb. **16**, 135, 1899.

45. C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. London **61**, 240, 1897; Phil. Trans. A. **189**, 265, 1897; **192**, 403, 1899; **193**, 289, 1900.
46. G. Lüdeling, Veröffentl. des K. Preuß. Met. Inst. Ergebnisse d. met. Beob. in Potsdam. Berlin 1904.
47. J. Elster und H. Geitel, Phys. Ztschr. **3**, 574, 1902, vergl. auch H. Ebert, Göttinger Nachr. 1902, Heft 2 und H. Ebert und P. Ewers, Phys. Ztschr. **4**, 162, 1902.
48. H. Ebert, Phys. Ztschr. **5**, 135, 1904 und Meteorol. Ztschr. **21**, 201, 1904; ferner Phys. Ztschr. **5**, 499, 1904; **6**, 825, 1905; **6**, 828, 1905.
49. G. C. Simpson, Phys. Ztschr. **5**, 325, 1904 und **5**, 734, 1904; vergl. auch H. Gerdien: 23).

Bei der Bedeutung, welche den Gasionen in den verschiedensten Erscheinungsgebieten zukommt, kann es nicht wundernehmen, daß jede ihrer speziellen Eigentümlichkeiten einer ganz besonderen Erscheinungsgruppe entspricht. Eine der merkwürdigsten dieser Besonderheiten, welche die Ionen der beiden verschiedenen Vorzeichen voneinander auszeichnet, ist ihre verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit: ein positiv geladenes Gasion bewegt sich unter der Wirkung derselben elektrischen Kraft im allgemeinen langsamer als ein negativ geladenes. Dies ist um so auffallender, als (nach den Ergebnissen von Kondensationsversuchen) die Größe der Ladung bei beiden Ionenarten die gleiche ist, nämlich die sogen. Elementar- oder Valenzladung der elektrolytischen Vorgänge, wie sie in gleicher Größe auch bei einer Reihe optischer Vorgänge ins Spiel tritt. Nach J. J. Thomsons letzter Messung[2]) beträgt diese Ladung $e$ sowohl für positive wie für negative Ionen $e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Die Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten hat man auf eine solche der trägen Massen zurückgeführt, welche von den Ionen der beiden Arten mitgeführt werden und hat an das größere Aggregierungs- oder „Molisierungsvermögen" erinnert, welches, wie es scheint, den positiv geladenen Kernen eigentümlich ist.

Mit der Beweglichkeit der Ionen hängt eine ganze Reihe anderer Erscheinungen zusammen, unter denen die sog. „Adsorption" eine der wichtigsten ist. Wenn ein Ion einer leitenden Wand oder der irgendwie gestalteten Begrenzung des Gasraumes, in dem es sich bewegt, nahe kommt, so influenziert es auf dieser eine seiner eigenen entgegengesetzte Ladung. Ist der Zwischenraum zwischen beiden Ladungen nur noch gering, so wird die anziehende Kraft zwischen ihnen wirksam, das Ion wird gegen die Wand gezogen und dort gefesselt. Diesen Vorgang bezeichnet man als „Adsorption". Da nun bei gleicher Ladung und daher auch gleicher Influenzwirkung die Geschwindigkeit,

mit der die —Ionen einer solchen elektrischen Kraft folgen, größer ist, als die der +Ionen, so tritt eine Auswahl unter den Ionen ein: im allgemeinen werden unter gleichen Bedingungen mehr —Ionen adsorbiert als +Ionen.

Dieser Umstand hat eine Fülle von Einzelphänomenen zur Folge, die wir übersichtlich zusammenfassen können, wenn wir unser Augenmerk einerseits auf die an die Grenzflächen übertragenen Ladungen, andrerseits auf die im Gasraume durch die Adsorption bedingte Änderung der Ionenführung richten. Im ersten Falle werden wir eigentümlichen Kontaktwirkungen und Elektrisierungen, im zweiten bemerkenswerten Unipolaritäten der ionisierten Gase begegnen. Beide Erscheinungsgruppen haben eine enorme Verbreitung, ja sie fehlen eigentlich nirgends, wo überhaupt Gasionen auftreten; vor allem spielen sie aber in dem Elektrizitätshaushalte unserer Erde und ihrer Lufthülle eine wichtige, wenn nicht ausschlaggebende Rolle.

Ehe wir die Adsorption nach den erwähnten Gesichtspunkten betrachten, mögen zuvor einige ziffernmäßige Daten über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Platz finden, damit wir den Betrag der ins Spiel tretenden Kräfte und ihrer Wirkungen abschätzen können.

## Die Erscheinungen der Ionenadsorption.

1. Verschiedenheit der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen. — Die Geschwindigkeit, mit der sich ein positives Gasion unter der Wirkung einer bestimmten elektrischen Kraft bewegt, betrage $u$ cm/sec, diejenige eines negativen Ions bei der gleichen Kraft $v$ cm/sec. Dann hat das Verhältnis $p = v/u$ in verschiedenen Gasen verschiedene Werte; in Luft und ihren beiden wesentlichsten Komponenten, Sauerstoff und Stickstoff, ist es größer als 1, die negativen Ionen sind beweglicher als die positiven, in Kohlendioxyd von bestimmtem Feuchtigkeitsgehalte ist $p$ gleich 1, die Beweglichkeit beider Ionenarten ist die gleiche; ja es kann vorkommen, daß den positiven Ionen die größere Beweglichkeit zukommt, was in Acetylen und in Kohlendioxyd, welches mit Wasserdampf gesättigt ist (vergl. w. u.), der Fall ist. Von dem Werte dieses Verhältnisses $p$ hängen die im folgenden zu diskutierenden Erscheinungen wesentlich mit ab. Es sollen daher einige Zahlen für sie mitgeteilt werden. J. Zeleny[3]) fand für

Luft . . . . . . $p = \frac{v}{u} = 1{,}24$

Sauerstoff . . . . . . . . 1,24

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 1,23 |
| Wasserstoff | 1,14 |
| Leuchtgas | 1,15 |
| Kohlendioxyd | 1,00 |
| Ammoniakgas | 1,045 |
| Acetylen | 0,985 |
| Stickoxydul | 1,105 |

Später hat Zeleny[4]) auch die sogen. absoluten Beträge der Ionengeschwindigkeiten bestimmt, das sind die Geschwindigkeiten für die elektrische Kraft 1; wir wollen sie mit $U$ und $V$ bezeichnen. Zeleny fand:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Trockene Luft | $V = 1,87$ | $U = 1,36$ | $p = \frac{V}{U} = 1,375$ |
| Feuchte Luft | 1,51 | 1,37 | 1,10 |
| Trockener Sauerstoff | 1,80 | 1,36 | 1,32 |
| Feuchter Sauerstoff | 1,52 | 1,29 | 1,18 |
| Trockenes Kohlendioxyd | 0,81 | 0,76 | 1,07 |
| Feuchtes Kohlendioxyd | 0,75 | 0,82 | 0,915 |
| Trockener Wasserstoff | 7,95 | 6,70 | 1,19 |
| Feuchter Wasserstoff | 5,60 | 5,30 | 1,05 |

Diese Werte stellen die Geschwindigkeiten in cm per sec dar, welche die Ionen in den verschiedenen Gasen unter der Wirkung eines elektrischen Gefälles oder der elektrischen Kraft von 1 Volt pro cm annehmen; um sie in absolutem Maße zu erhalten, d. h. für die Gefällewerte von einer elektrostatischen Spannungseinheit pro cm umzurechnen, muß man sie noch mit 300 multiplizieren.

Infolge der zahlreichen Zusammenstöße mit den Gasmolekülen — so kann man annehmen — erfahren die Ionen keine merkliche Beschleunigung, auch wenn die treibende Kraft dauernd wirkt; immer bleibt ihre mittlere Geschwindigkeit durch den Gasraum hindurch bei gewöhnlichem Drucke nahezu die gleiche.

Man sieht aus der Tabelle, daß sich fast ausnahmslos die Wanderungsgeschwindigkeiten vermindern, die Ionen also träger werden, wenn die Gase, durch die sie von den elektrischen Kräften hindurchgetrieben werden, feucht sind; am erheblichsten sind die Unterschiede bei den negativen Ionen, die sich augenscheinlich leichter mit Wasserdampf beladen als die +Ionen.

Für das folgende kommen namentlich die spezifischen Geschwindigkeiten der Ionen in nicht getrockneter Luft, also die Werte $V = 1,51$ und $U = 1,37$ in Betracht (in absolutem Maße $\overline{V} = 453$ und $\overline{U} = 411$).

2. Wirkungsweise der Adsorption. — Auf Grund dieser Daten wollen wir jetzt die Wirkung der Adsorption für einige einfache Fälle berechnen, wodurch das Wesen derselben am besten klar gestellt wird.

Wir denken uns ein Ion mit seiner Elementarladung $e$ im Abstande $a$, vor einer leitenden Wand befindlich, die wir uns als eben denken können, da für den hier zu betrachtenden Vorgang, wie wir sogleich sehen werden, praktisch nur ein sehr kleines Flächenelement der Wand in Betracht kommt. Auf der leitenden Fläche influenziert die Ladung $e$ eine gewisse elektrische Belegung, deren Dichte man für die verschiedenen Abstände vom influenzierenden Punkt berechnen kann.

Alle Einzelladungen dieser Belegung üben eine anziehende Wirkung auf $e$ aus, deren Resultante in die Richtung des senkrechten Abstandes $a$ fällt und deren Größe direkt proportional dem Quadrate der influenzierenden Ladung $e$ und umgekehrt proportional dem Quadrate des Abstandes $a$ derselben von der influenzierten Fläche ist; es ist diese Kraft, wie leicht zu zeigen, $f = e^2/4a^2$. Da, wie oben bereits erwähnt, die Ladung jedes Ions, soweit dieselbe mit Sicherheit gemessen worden ist, immer dieselbe und für beide Vorzeichen gleiche, nämlich $e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einheiten ist, so ist die anziehende Kraft, die ein —Ion an einer leitenden Fläche gegen diese hin erfährt, ebenso groß wie die, welche auf ein +Ion in der gleichen Entfernung von der Wand ausgeübt wird. Diese Kraft ist äußerst klein; sie beträgt bei einem Abstande von 1 mm nur $2{,}88 \cdot 10^{-18}$ absolute Krafteinheiten oder Dyne und selbst in der Entfernung eines tausendstel Millimeters oder Mikrons (1 $\mu$) mißt sie nur nach Milliontel Dyne ($2{,}88 \cdot 10^{-12}$ Dyne). Sie ist also noch kleiner als von der Ordnung der Gravitation zwischen kleinen Massen. (Zum Vergleiche sei etwa erwähnt, daß zwei Massen von je 1 g erst aus $1\,^1/_2$ m Entfernung die zuletzt angeführte Kraft infolge der allgemeinen Massenanziehung aufeinander ausüben würden.)

Immerhin befindet sich das Ion infolge jener Wirkung in einem Kraftfelde. Unter der elektrischen Feldkraft $\mathfrak{E}$ verstehen wir die auf die elektrische Mengeneinheit berechnete Kraft; es ist also

$$\mathfrak{E} = f/e = e/4\,a^2.$$

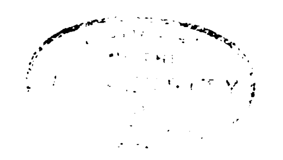
Unter der Wirkung dieser Feldkraft nehmen die Ionen die oben mit $\overline{U}$ bezw. $\overline{V}$ bezeichneten Geschwindigkeiten an, welche nach dem früher Gesagten für die positiven Ionen im vorliegenden Falle den Wert $\overline{U} \cdot e/4a^2$ in cm/sec, für die negativen den Wert $\overline{V} \cdot e/4a^2$ erreichen.

Die Ionen haben an sich schon eine gewisse mittlere Geschwindigkeit, da sie ja an den molekularen Bewegungen des Gases teilnehmen. Diese sind sehr groß. Zu ihnen addieren sich die eben berechneten. Wir wollen im folgenden einmal die Wirkungen dieser durch die Ladungen der Ionen in der Nähe leitender Massen selbst bedingten Bewegungen gesondert betrachten. Legen wir die für nicht getrocknete atmosphärische Luft gültigen Werte von $\bar{U}$ und $\bar{V}$ zugrunde, so finden wir, daß sich das um 1 mm von der leitenden Wand entfernte +Ion nur mit einer Geschwindigkeit von $3{,}50 \cdot 10^{-6}$, das negative mit $3{,}85 \cdot 10^{-6}$ cm/sec gegen diese hinbewegt. Sehr viel größer, weil quadratisch mit abnehmender Distanz wachsend, sind die Geschwindigkeiten, mit denen die nur noch um 1 $\mu$ entfernten Ionen gegen die Wand eilen, nämlich 3,50 bezw. 3,85 cm/sec.

Wie schon erwähnt, dürfen wir annehmen, daß die Geschwindigkeiten der Ionen dieselben bleiben, wenn auch die treibenden Kräfte dauernd auf sie wirken; sie erfahren keine merklichen Beschleunigungen, wohl aber werden im vorliegenden Falle ihre Geschwindigkeiten größer, wenn sie sich der Wand nähern, weil dann die Feldkräfte wachsen. Man kann nach der Zeit fragen, die ein Ion braucht, um aus einer gegebenen Entfernung $A$ unter der Wirkung des geschilderten Vorganges der „Adsorption“ gegen die Wand zu gelangen, ganz abgesehen von den molekularen Bewegungen. Eine einfache Rechnung ergibt diese Zeit zu $T_{+} = 4A^3/900 \cdot U \cdot e$ bezw. $T_{-} = 4A^3/900 \cdot V \cdot e$ in sec ausgedrückt, wenn $A$ die Anfangsdistanz in cm darstellt. Für positive Ionen, welche in 1 mm Abstand sich von der von ihnen influenzierten Wand befinden, beträgt diese Zeit $9{,}6 \cdot 10^3$ sec oder 2 Stunden 40 Minuten, für negative Ionen $8{,}7 \cdot 10^3$ sec oder 2 Stunden 25 Minuten. Geringste Luftströmungen könnten also die Ionen noch aus dieser Entfernung längst fortgetragen haben, ehe sie durch Adsorption festgesaugt werden. Dagegen verkürzen sich diese Zeiten ganz enorm bei den näher gelegenen Ionen (wie man sieht, dem Kubus der Entfernung entsprechend). So würde die Einfangszeit für die noch um 1 $\mu$ von der leitenden Fläche abstehenden Ionen nur noch $9{,}6 \cdot 10^{-6}$ bezw. $8{,}7 \cdot 10^{-6}$ sec betragen. Der Abstand, aus dem Ionen in einer Sekunde herangezogen werden, beträgt für die +Ionen 0,047 mm für —Ionen 0,049 mm.

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß sich die Wirkung der Adsorption nur auf eine äußerst dünne, der leitenden festen oder flüssigen Oberfläche unmittelbar anliegende Gasschicht erstreckt. Bedenkt man aber, daß schon in der gewöhnlichen atmo-





sphärischen Luft unter ganz normalen Verhältnissen ca. tausend von Ionen im cbcm vorhanden zu sein pflegen, so findet man, daß selbst hier pro qcm 10 bis 15 Ionen in jeder Sekunde adsorbiert werden können. Bei gesteigerter Ionisation wird dieser Einfluß natürlich entsprechend vermehrt, so daß die Ionenadsorption zu einem maßgebenden Faktor wird, wenn die den Gasraum begrenzende Oberfläche groß im Verhältnis zu dem die Ionen führenden Volumen wird. Dies tritt aber dann ein, wenn ionisierte Luft durch Spalten, enge Kanäle oder Kapillaren hindurch tritt, oder wenn Staub- und Rauchmassen, oder aber auch Nebel- und Flüssigkeitströpfchen sich in der Luft befinden, deren Oberflächen ebenfalls adsorbierend auf die Gasionen wirken.

Eine Adsorption würde es in allen diesen Fällen auch geben, wenn die positiven und negativen Ionen vollkommen gleichartig wären. Dadurch aber, daß infolge der Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten für beide Ionenarten die Adsorption im allgemeinen eine gewisse Auswahl unter diesen trifft, kommen Erscheinungen von spezifischer Bedeutung zustande. Wie man aus den vorhergehenden Betrachtungen ersieht, sind die Bereiche, auf die sich die Wirkung der Adsorption erstreckt, den spezifischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen direkt proportional.

3. Ionenadsorption und Ionendiffusion. — Es fragt sich: Ist die Adsorption in dem oben geschilderten Sinne die einzige Wirkung, welche in der Nähe der Begrenzungsflächen des Gasraumes auf die Ionen ausgeübt wird? Im allgemeinen werden zu den Kräften zwischen den Ionenladungen und den durch sie hervorgerufenen Influenzladungen immer noch spezifische Kontaktkräfte treten, welche von der Materie der Wand auf die + oder —Elektrizität an sich ausgeübt werden. Dabei sind im allgemeinen die Anziehungskräfte auf die beiden Arten der Elektrizität verschieden. Diese Kräfte müssen sich auf die Ionen selbst übertragen, an die ja die elektrischen Ladungen gekettet sind. Derartige Wirkungen werden sich also im allgemeinen der Adsorption überlagern, ohne daß wir im einzelnen imstande wären, die beiden Wirkungen gesondert ins Auge zu fassen.

Zu diesen direkten Wirkungen tritt aber noch eine indirekte hinzu, diejenige der Ionendiffusion. Da in der Nähe der Wände die Konzentration der Ionen durch die Ionenadsorption eine fortdauernde Verminderung erfährt, so werden aus dem Inneren des ionisierten Gases fortwährend Ionen aus diesen Gebieten höherer Konzentration in das Oberflächengebiet mit geringerer Ionenkonzentration auswandern; hierbei ist das Treibende das Konzentrationsgefälle. In

trockener Luft ist die Diffusionskonstante $D$ nach Townsend[5]) für +Ionen 0,028, für —Ionen 0,043 (Verhältnis $D_-/D_+ = 1{,}54$); die negativen Ionen diffundieren also bei dem gleichen Konzentrationsgefälle ca. 1½mal schneller als die +Ionen. Hier kann also die Diffusion die Wirkung der Adsorption wesentlich unterstützen; es kommen cet. par. mehr —Ionen gegen die Grenzflächen heran als +Ionen und außerdem geben mehr —Ionen der Grenzgasschicht in der Zeiteinheit infolge der Adsorption ihre Ladungen ab. In feuchter Luft dagegen sind die Diffusionskoeffizienten für beide Ionenarten nahezu gleich ($D_+ = 0{,}032$, $D_- = 0{,}035$); hier tritt also die Wirkung fast gänzlich zurück gegen diejenige der Adsorption, die ja bestehen bleibt.

4. Theorie der Adsorption. — Über die Ionenadsorption an der Oberfläche der Erde hat Ed. Riecke[6]) eine Theorie aufgestellt, die aber beliebig verallgemeinert werden kann. Man muß nach ihm annehmen, daß die Zahl von Ionen, welche sich in 1 Sekunde auf 1 qcm der Oberfläche niederschlagen, einerseits den molekularen Geschwindigkeiten der Ionen, andererseits ihren Raumdichten, d. h. ihrer Zahl pro cbcm proportional ist. Bezeichnet man erstere für die positiven und negativen Ionen mit $u_p$ bezw. $u_n$ (Größen, die also von den oben S. 64 gebrauchten Symbolen $u$, $v$ oder $U$, $V$ wesentlich verschieden sind) letztere mit $\overset{+}{n}$ bezw. $\overset{-}{n}$, so kann man die pro sec und qcm adsorbierte Ionenzahl gleich

$$x\, u_p\, \overset{+}{n} \quad \text{bezw.} \quad y\, u_n\, \overset{-}{n}$$

setzen, wo $x$ und $y$ als Koeffizienten der Adsorption bezeichnet werden können. An Stelle der molekularen Geschwindigkeiten kann man die absoluten Ionenbeweglichkeiten $U$ und $V$ (S. 65) einführen und mit Hilfe des Avogadroschen Gesetzes, welches man auf die Ionen ausdehnt, auch die mittleren molekularen freien Weglängen der positiven und negativen Ionen. Man kann alsdann leicht diese Beweglichkeiten und die durch sie bedingte Adsorption in Beziehung setzen zu der Wirkung elektrischer Ionenverschiebungen, wie sie durch elektrische Kräfte bedingt werden. Solche Kräfte würden auftreten, wenn der leitenden Oberfläche eine elektrische Ladung in Bezug auf ihre Umgebung erteilt und trotz der fortgesetzt neutralisierenden Wirkung der Ionenadsorption selbst dauernd erhalten wird. Unter dieser Annahme diskutiert Riecke in der genannten Arbeit die Wirkung der sog. „luftelektrischen Zerstreuung" (vergl. später unter Nr. 10) an der Erdoberfläche. Auf Grund zusammenhängender Messungsreihen dieser Größe und des Potentialgefälles am Beobachtungsorte ließen sich die von ihm abgeleiteten Formeln prüfen

und die numerischen Werte der Adsorptionskonstanten $x$ und $y$ ableiten. —

---

Nachdem wir das wichtigste über die Adsorption im allgemeinen erörtert haben, sollen nun einige mit ihr im innigsten Zusammenhange stehende Folgeerscheinungen näher betrachtet werden.

## A) Elektrisierungen durch Ionenadsorption.

### a) Elektrisierungen bei homogenem Ionengehalte.

5. Vermeintliche Ladungen durch Ionenadsorption. — Eine häufig diskutierte Frage, die hier zuerst auftritt, ist die: Werden Leiter, welche mit ionisierter Luft in Kontakt stehen, elektrisiert? Auf den ersten Blick scheint diese Frage sehr einfach zu beantworten zu sein, ja sie beantwortet sich scheinbar ganz von selbst: Da durch Ionenadsorption vorwiegend die negativen Ionen gegen eine leitende Wand herangezogen werden, so wird ein in ionisierter Luft isoliert aufgestellter Körper sich negativ laden. Dies kann freilich nur so lange andauern, bis die abstoßende Kraft des negativ geladenen Körpers auf die —Ionen den Einfluß ihrer größeren Wanderungsgeschwindigkeit gerade kompensiert. So einfach und einleuchtend dieser Schluß zu sein scheint, so sehr müssen wir uns hüten, hier einen Fehlschluß zu tun. Denken wir uns in einem sehr großen Raume, der zunächst mit ionenfreier Luft erfüllt sei, einen einzigen isolierten leitenden Körper, etwa eine Metallkugel aufgestellt. Dieselbe sei zunächst einen Moment durch einen Draht mit der den Raum umhüllenden, ebenfalls leitend gedachten Fläche, etwa der Zimmerwand, in Berührung gebracht, so daß sich auf der Kugel befindliche Ladungen ausgleichen und beide, Kugel und Wand, sich vollkommen auf gleichem Potentiale befinden. Nun werde die Luft in der Umgebung der Kugel durch irgendeine Ursache, etwa durch Röntgen- oder Becquerelstrahlen oder durch Einbringen einer aktiven Emanation ionisiert, so daß die Kugel von einer Wolke zunächst gleich viel positiver wie negativer Ionen umhüllt ist. Sofort wird der Vorgang der Ionenadsorption an der Oberfläche der Kugel sein Spiel beginnen. Die Wirkung derselben wird noch durch den Vorgang der Ionendiffusion unterstützt. Können wir aber von einer negativen Ladung der Kugel sprechen, würde z. B. ein zwischen diese und die Wand eingeschaltetes noch so empfindliches Quadrantenelektrometer jetzt eine andere Einstellung, etwa einen Ausschlag im Sinne negativer Ladung, zeigen können als vorher? Wie wir oben S. 70 sahen, erstreckt sich die Wirkung der Adsorption nur bis in die un-

mittelbare Nähe und schon in Entfernungen von Zehntelmillimetern wird sie praktisch unmerklich. Wenn daher auch aus dem nächsten Bereiche die —Ionen vorwiegend auswandern und gegen den adsorbierenden Körper gehen, so bleiben doch die entsprechenden +Ionen in unmittelbarer Nähe des Körpers selbst zurück. Es kommt zur Ausbildung einer Art elektrischer Doppelschicht an dem isolierten Körper, die —Ladung auf dem Körper wird durch diejenige der in der unmittelbaren Nachbarschaft befindlichen +Ionen nach außen hin gerade kompensiert, sie ist nicht „frei", das Elektrometer kann sie nicht anzeigen.

Nicht anders wird der Effekt, wenn die Ionen den ganzen Raum zwischen leitendem Körper und Wand gleichmäßig erfüllen, wenn die Ionenwolke also bis zur gegenüberliegenden Wand reicht. Alsdann bildet sich auch an der letzteren eine elektrische Doppelschicht aus, aber ein Potentialunterschied stellt sich allein durch die Adsorption (in dem oben genannten Sinne) zwischen den beiden leitenden Flächen nicht her. Wohl aber kann eine solche Spannungsdifferenz durch jene Kontaktkräfte bedingt werden, wie sie oben S. 68 unter Nr. 3 erwähnt wurden, wobei dann das zwischen die beiden Begrenzungsflächen eingeschaltete ionisierte und darum leitend gemachte Gas wie der Elektrolyt in einem galvanischen Elemente wirken kann, wie wir sogleich sehen werden. Ob dieser Effekt vorliegt, wird daran erkannt, daß es für die Höhe des zwischen den beiden leitenden Flächen (Kugeloberfläche und Wand) bestehenden Potentialsprunges gleichgültig ist, ob wenig oder viel Gasionen vorhanden sind.

Auch wenn das ionisierte Gas bewegt wird, treten zu den bereits vorhandenen Potentialdifferenzen der Flächen, an denen das Gas entlang streicht, keine neuen hinzu, vorausgesetzt, daß jede Raumeinheit immer dieselbe Anzahl von + und —Ionen enthält, die Ionendichte also überall dieselbe ist; wir können sagen: Bei homogenem Ionengehalte gibt es keine Elektrisierungen.

6. Versuche von Zeleny, Simpson u. A. — Die ersten experimentellen Erfahrungen auf diesem speziellen Gebiete rühren von J. Zeleny[3]) her, die völlige Klärung desselben, insbesondere den Beweis der zuletzt ausgesprochenen Behauptung verdanken wir zunächst Versuchen von G. C. Simpson[7]), welche dann im hiesigen Institute von von L. Endrös mannigfach variiert, aber durchaus verifiziert worden sind.

J. Zeleny[3]) hing (vergl. a. a. O. S. 137) innerhalb eines großen geschlossenen Aluminiumzylinders von 15 cm Durchmesser, der geerdet war, in dessen Achse eine kurze isolierte Aluminiumröhre von 3 cm

Durchmesser auf, von der ein Aluminiumstreifen aus dem zweiten Zylinder heraus zur Zuleitung zu einem Quadrantenelektrometer führte; beide Zylinder sowie der Streifen waren aus derselben Aluminiumblechtafel ausgeschnitten worden. „Wurde ein Bündel von Röntgenstrahlen durch beide Zylinder geschickt, so daß sich der innere mit ionisierter Luft umgab, so gab diese ihm allmählich eine negative Ladung, welche von dem angeschlossenen Elektrometer angezeigt wurde. Eine ähnliche Anordnung, bei der alle Teile aus Zink angefertigt waren, gab ebenfalls negative Ladung auf dem Zink.“

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Hängt man irgend einen Metallkörper isoliert in einem vollkommen umschließenden Metallbehälter auf, so besteht zwischen beiden bereits eine Potentialdifferenz. Selbst wenn man den inneren Körper aus demselben Materiale fertigt wie die Hülle, wenn man auch einen inneren Zylinder aus derselben Tafel Metallblech anfertigt, aus dem man den, den ersten vollständig umschließenden äußeren Zylinder herstellt, so hat man doch Potentialdifferenzen zwischen beiden, da nicht einmal die verschiedenen Stücke desselben Körpers vollkommen gleichartig sind. Verbindet man nun das eine Quadrantenpaar eines hochempfindlichen Elektrometers, dessen Nadel man auf hohes Potential lädt, mit dem Innenzylinder (natürlich unter vollkommenem elektrostatischen Schutze aller Zuleitungen nach außen hin), das andere Paar mit dem äußeren geerdeten Zylinder, so wird die Nadel immer eine gewisse Potentialdifferenz anzeigen. Freilich kann die derselben entsprechende definitive Nadeleinstellung erst nach sehr langer Zeit erfolgen. Wäre die Luft zwischen den beiden Metallflächen absolut nicht leitend, so könnte die Nadel überhaupt der Potentialdifferenz nicht folgen. Nun existiert aber an der Erdoberfläche, wie es scheint überall, eine sehr durchdringende Strahlung, die auch in abgeschlossenen Räumen immer Ionen erzeugt; ferner geht von den meisten Metallen eine vielleicht erst induzierte Strahlung aus, die atmosphärische Luft enthält immer Spuren von Emanation, kurzum, es ist immer dafür gesorgt, daß die Luft zwischen den beiden Metallflächen wenigstens schwach leitend ist. Stellt man also die Verbindung mit den entsprechenden Quadrantenpaaren her, so wird man immer finden, daß die Nadel des Instrumentes zu wandern beginnt im positiven oder negativen Sinne, je nach der Polarität der angelegten Leiteranordnung: Die beiden Metallflächen mit ionisierter Luft dazwischen verhalten sich wie ein galvanisches Element.

Ehe man also daran geht, einen eventuell ladenden Einfluß der

Ionenadsorption zu prüfen, muß man warten, bis die Nadel sich vollkommen auf diese Potentialdifferenz eingestellt hat, was, falls die Leitfähigkeit der eingeschlossenen Luft gering ist, eine Stunde und länger dauern kann. Erst wenn dies endlich der Fall ist, kann man den oben genannten Versuch vornehmen. Erzeugt man jetzt entweder dadurch, daß man den Zylinderraum mit Röntgen- oder Becquerelstrahlen durchsetzt oder indem man in ihn eine rasch große Mengen von Ionen erzeugende Emanation einführt, so wird man finden, daß sich die Nadel nicht um die geringste Spur bewegt.

Hat man aber nicht genügend lange gewartet, so geht die Nadel bei der Ionisierung der Luft relativ rasch auf ihre Endlage zu, welche ihr von der bereits vorhandenen Potentialdifferenz angewiesen wird. Es sieht hierbei dann so aus, als hätte man einen Effekt der Ionenadsorption vor sich.

Gerade Aluminium ist ein Metall, bei dem geringe Veränderungen der Oberfläche schon große Änderungen der Potentialdifferenz selbst dem gleichen Metalle gegenüber hervorrufen können (vergl. z. B. W. Hallwachs[8]), a. a. O. S. 12). Daß im oben erwähnten Falle bei Aluminium und Zink der Ausschlag im Sinne einer negativen Ladung erfolgte, ist nur Zufall. Prüft man eine größere Reihe von Metallkombinationen, so findet man auch zahlreiche Fälle, in denen der Innenzylinder sich gegenüber seiner Umgebung positiv erweist. Die Elektrometernadel wandert alsdann nach Aufhebung der Erdleitung bei der Ionisierung der eingeschlossenen Luft ebenso nach der positiven Seite wie bei den anderen Kombinationen nach der negativen Seite.

Zahlreiche von L. Endrös und dem Verf. darüber angestellte Versuche mit den verschiedensten Metallkombinationen und den mannigfachsten Ionisierungsmitteln haben unzweifelhaft dargetan, daß die Ionisierung im vorliegenden Falle nur die Geschwindigkeit des Ausgleiches bereits vorhandener Spannungsdifferenzen vermehrt, niemals aber zu einer Änderung derselben im Sinne der Ionenadsorption führen kann (vergl. H. Ebert[9]) a. a. O. S. 145 bezw. 209, Anmerkung.

Zu ganz den gleichen Ergebnissen kommt Simpson[7]) (a. a. O. S. 596).

Die Potentialdifferenzen von Metallen, zwischen denen sich röntgenisierte Luft befand, sowie die durch sie unterhaltenen galvanischen Ströme untersuchte A. Winkelmann[10]) genauer; die Rolle, welche Gase, die durch Polonium ionisiert sind, hierbei spielen, wurde von Fr. Exner und Rob. Hofmann[11]) studiert (hier auch ausführlichere Literaturangaben über frühere und verwandte Arbeiten).

Auch die Versuche von J. C. Mc Lennan und E. F. Burton[12]) gehören augenscheinlich hierher, wiewohl sie von den Autoren selbst anders gedeutet werden; aber schon A. Voller[13]) wies darauf hin, daß aus den Versuchen nicht auf „die Radioaktivität der Metalle im allgemeinen" und auf eine „fortwährende Aussendung eines Überschusses an positiven Teilchen" geschlossen werden darf, sondern daß die Ergebnisse sich durch die erwähnten Kontaktpotentialdifferenzen, welche die Endglieder der Reihe bilden, viel ungezwungener erklären lassen. Auch die Versuche von J. J. Borgmann[14]) haben es augenscheinlich mit der gleichen Erscheinung zu tun.

Daß auch bei relativer Bewegung der ionisierten Luft gegen leitende Flächen keine Elektrisierung derselben herbeigeführt wird, zeigte G. C. Simpson[7]) (a. a. O. S. 597) in der folgenden Weise: Vermittels eines durch einen Elektromotor getriebenen Ventilators wurde Zimmerluft mit natürlicher Ionisation (ca. 0,4 elektrostat. Einh. Ionenladungen eines jeden Zeichens im cbm) durch die Maschen eines großen ($1\,{}^1/_2$ m langen 1 m hohen und breiten) Käfigs aus verzinktem Eisendrahtnetz hindurchgeblasen, in dem verschiedene Metallproben hingen, welche jedesmal durch einen Metalldraht desselben Materials an das außerhalb des Käfigs stehende Quadrantenelektrometer angeschlossen waren. Niemals zeigte sich ein anderer Ausschlag, als er sich auch bei ruhender Luft genügend lange Zeit nach Aufhebung der Erdleitung hergestellt hatte, wiewohl die Luft mit etwa 6 m/sec Geschwindigkeit bewegt wurde. Es ist auch kein Grund einzusehen, warum die Voltasche Spannungsdifferenz: (Metall im Käfig, Zink des umhüllenden Netzes) eine andere werden sollte, wenn man das als Elektrolyten wirkende Gas bewegt, als wenn es ruht.

Wurde die Luft in einem großen geschlossenen Metallkasten bewegt, so ging zwar die durch einen Ebertschen Aspirationsapparat (vergl. später in Nr. 10) gemessene gesamte Ionenzahl zurück (auf ${}^1/_4$), aber, soweit es die Genauigkeitsgrenze der Methode festzustellen gestattete, um gleichviel für beide Ionenarten; eine Auswahl der einen oder anderen Art trat also auch hier in merklichem Grade nicht ein.

### b) Elektrisierung bei vorhandenen Konzentrationsverschiedenheiten.

7. Elektrisierungen bei strömenden ionisierten Gasen. — Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn die Bewegung der ionisierten Luft so geleitet wird, daß die durch Adsorption herbeigeführten Ladungen voneinander getrennt und dadurch „frei" gemacht

werden; dies gelingt am leichtesten, wenn man Luft von Orten höherer Ionenkonzentration zu solchen mit niederer Konzentration überströmen läßt. Die erste Untersuchung einer hierher gehörigen Erscheinung verdanken wir J. Zeleny[3]) (a. a. O. S. 135): Durch eine 45 cm lange, 4 cm weite Aluminiumröhre wird von einem Gassacke aus ein Strom staubfrei gemachter Luft hindurchgetrieben, welche etwa in der Mitte der Röhre durch hier quer durchsetzende Röntgenstrahlen ionisiert wird. Die Luft passiert hierauf zunächst die 1 bis 2 mm weiten Räume zwischen einem spiralig aufgewickelten 9 cm breiten Streifen aus dünnem Aluminiumblech, sodann einen in einem Aluminiumröhrchen steckenden Glaswollstopfen, welch letzteres von einem das Hauptrohr abschließenden gut isolierenden Hartgummistopfen axial in diesem getragen wird. Dieses Röhrchen ist (unter geeigneten Schutzmaßregeln) mit einem Quadrantenpaare eines Elektrometers verbunden. So lange der Luftstrom nicht zirkuliert, die (in einem geerdeten Bleikasten aufgestellte) Röntgenröhre aber funktioniert oder solange der Luftstrom, nicht aber die Röhre im Gange ist, gibt das Elektrometer keinen Ausschlag. Sowie aber ein ionisierter Luftstrom den Apparat durchfließt, zeigt das Elektrometer +Ladung des Röhrchens an, die offenbar in dem Glaswollstopfen abgegeben wurde. Die ionisierte Luft langt also hier mit einem Überschusse an +Ionen an, sie muß unterwegs also einen Überschuß an —Ionen abgegeben haben und wir werden nicht fehlen, wenn wir vermuten, daß dies in den engen Durchflußstellen zwischen den einzelnen Lagen des spiral zusammengewundenen Blechs geschehen ist; hier ist die Konturenlänge des Querschnittes groß gegenüber der Dicke desselben, der Querschnitt selbst klein gegenüber der Größe der begrenzenden leitenden Oberflächen. Zeleny hat diese letztere Vermutung nicht direkt geprüft. Der Verf. hat (in Gemeinschaft mit L. Endrös) zwei kurze mit Metalllametta gefüllte, an den Enden durch Metallnetze geschlossene Messingrohre isoliert in einem Glasrohre aufgestellt und durch beide einen ionisierten Luftstrom hindurchgesaugt. Alsdann kann man jederzeit konstatieren, daß das, der Ionisierungsquelle benachbarte derartige Filter, welches zuerst passiert wird, negativ elektrisch geladen wird, das zweite aber die entsprechende freie positive Ladung zurückhält, welche durch die Luft fortgeführt wird. Es unterliegt keinem Zweifel, daß wir hier eine direkte Wirkung der Ionenadsorption in den engen Luftwegen vor uns haben.

Wird die Luftgeschwindigkeit gesteigert, so wachsen die in einer bestimmten Zeit erreichten Ausschläge. Über alle Grenzen wachsen

dieselben natürlich nicht. Da sich zwischen den Stellen, wo die negativen bezw. positiven Ladungen abgefangen werden, Ionen befinden, so findet fortwährend ein Ausgleich statt, der um so intensiver wird, je größere Spannungsdifferenzen sich zwischen den beiden Stellen ausbilden. Dieser Umstand bedingt die Herstellung eines stationären Zustandes derart, daß in derselben Zeit ebensoviel Elektrizität durch den erwähnten Vorgang getrennt wird, als sich durch Leitung durch das ionisierte Gas hindurch wieder ausgleicht. Eine bestimmte Luftgeschwindigkeit hat den günstigsten Effekt. Ist dieselbe zu klein, so ist der adsorbierte Überschuß an —Ionen zu gering, ist sie zu groß, so werden auch die trägeren +Ionen wieder in stärkerem Maße adsorbiert, da sie durch den Luftstrom gegen die Wände der engen und vielgewundenen Luftwege geworfen werden.

8. Positive und negative Elektrisierungen durch Ionenadsorption. — Ergebnisse, die zunächst in Widerspruch mit dem seither Ausgeführten zu stehen schienen, wurden von E. Villari[15]) erhalten. Wurde durch eine in 8 oder 10 Windungen aufgewundene Kupferröhre von 3 oder mehr Meter Länge und 1 cm Weite Luft, welche durch Röntgenstrahlen stark ionisiert war, hindurch geblasen, so lud sich die Röhre positiv bis zu 30 Volt auf. Um diesen Effekt zu erzielen, muß man aber die Röhre durch Paraffin gut isolieren und vor allem auch von dem Metallgefäße, in welchem die Ionisierung stattfindet, durch ein 30 bis 40 cm langes Glasrohr trennen, sonst fließt die Ladung des Kupferrohres durch das leitende Gas selbst hindurch ab.

Filter, welche durch Zusammenpressen von 30 bis 60 Scheiben verschiedener Metallgazen in Messingrohrstücke hergestellt waren, nahmen positive Ladungen bis zu 15 Volt unabhängig von der Natur der Metalle an; durch Vermehrung der Gazescheiben und Verfeinerung der Maschen konnte die Wirkung noch etwas gesteigert werden. Ebenso wurden quadratische Stücke von Metallgazen, welche zusammengerollt als Stopfen in die Metallröhren eingeschoben waren, bis zu 15 bis 20 Volt positiv elektrisiert.

Einige von den verwendeten Metallen konnten aber auch negativ elektrisiert werden (bis zu —10 Volt), wenn sie als Bleche von der gleichen Größe wie die Gazestücke in der gleichen Weise zusammengerollt verwendet wurden. Verwendete man sehr schmale, aber lange Streifen der Metallbleche, so luden sie sich bis zu 3 bis 5 Volt und mehr.

Es schien, als ob die Metalle ganz unabhängig von ihrer Natur

positiv elektrisch würden, wenn die ionisierte Luft mit großer Kraft gegen sie geblasen würde, negativ, wenn diese nur schwach gegen die Metalle rieb. Kurze und namentlich geradlinig gestreckte Kupfer- und Bleirohre wurden negativ elektrisiert; waren sie lang und namentlich gewunden, dann nahmen sie positive Ladungen bis zu hohen Spannungen an. Grobe Kupferdrehspäne, welche fest in ein Glas- oder Metallrohr eingepreßt waren, wurden +elektrisch; wurden sie locker eingefüllt, —elektrisch. Zylinder mit Gazestücken im Innern wurden positiv, wenn sie lang, negativ, wenn sie kurz waren; die Grenze lang etwa bei 15 cm Länge; längere Stücke nahmen immer größere positive, kürzere immer größere negative Ladungen an.

Sollte hier wirklich, wie es auf den ersten Blick erscheinen möchte, das stärkere oder schwächere Reiben der ionisierten Luft gegen die Metalle von Einfluß sein, so hätten wir eine neue Unbekannte in den Erscheinungen. Glücklicherweise ist es Zeleny gelungen, die eigentümlichen von Villari beobachteten Vorzeichenwechsel restlos durch die Ionenadsorption zu erklären, nachdem schon vorher E. Dorn[16]) auf diese Erklärungsmöglichkeit hingewiesen hatte. Zeleny[17]) betrachtet zunächst ganz allgemein die Vorgänge, die sich abspielen müssen, wenn ein Gas, das gleichviele + und —Ionen mit sich trägt, durch eine Rohrleitung hindurchströmt. Die Ionen in ihm verschwinden einerseits infolge der fortwährenden Wiedervereinigung der Ionen entgegengesetzten Zeichens und andererseits dadurch, daß sie gegen die Rohrwände gehen, wo sie entweder selbst haften bleiben oder doch ihre Ladungen abgeben. Während der erste Prozeß die beiden Ionenarten in gleicher Weise betrifft, veranlaßt der zweite eine größere Zahl der leichter beweglichen —Ionen an die Wand zu gehen. Der erste Teil der Röhre wird einen Überschuß an negativer Ladung in sich aufnehmen; der Gasstrom selbst aber geht dann mit einem Überschuß an positiver Ionenladung weiter. Derselbe wird bald so groß werden, daß die geringere Wanderungsgeschwindigkeit der +Ionen durch ihre überwiegende Zahl überkompensiert, und nun positive Ladung an die Rohrwandungen abgegeben wird. Dazwischen muß eine Zone liegen, wo sich die Abgabe an —Ladung und an +Ladung gerade das Gleichgewicht hält. Isoliert man also die Röhre vollkommen von dem Gefäße, in welchem das Gas ionisiert wird und noch gleichviel + und —Ionen in ihm enthalten sind, und läßt man die Röhre selbst aus verschiedenen voneinander wohl isolierten Stücken bestehen, so müssen die der Ionisierungsquelle zunächst liegenden Teile der Rohrleitung —, die ferner liegenden +elektrisch werden. Dies bestätigte

Zeleny durch direkte Versuche vollkommen. Wird wie bei den Villarischen Versuchen zunächst eine längere Glasröhre vorgeschaltet, und werden an diese längere und gewundene Rohrwege angeschlossen, so ist ganz klar, daß diese eine positive Ladung annehmen müssen, eben weil sehr viele —Ionen schon in der isolierenden Glaszuleitung ihre Ladungen abgegeben hatten. Wurden die Gaswege leichter passierbar oder kürzer gemacht, so kam man in die Gebiete, in denen noch der Überschuß abgegebener —Ladungen überwiegt, und es wurde dann ja in der Tat negative Ladung vom Elektrometer angezeigt.

Einen anderen noch schlagenderen Beweis gab Zeleny dafür, daß es bei allen diesen Erscheinungen nur auf die größere Wanderungsgeschwindigkeit der einen Ionenart ankommt. Wie oben Seite 65 angegeben wurde, ist in feuchtem Kohlendioxyd die Wanderungsgeschwindigkeit der +Ionen größer als die der —Ionen. Wurde nun dieses Gas, nachdem es vorher mit Wasserdampf gesättigt war, durch den Röhrenapparat getrieben, so kehrten sich in der Tat alle Vorzeichen um. (Schon vorher hatte Villari[18]) bemerkt, daß die positiven Ladungen, die er mit Luft erhielt, unter gleichen Umständen bei Anwendung von Kohlendioxyd stark herabgingen; daß er nicht bis zur völligen Zeichenumkehr gelangte, lag wohl nur daran, daß der Wasserdampf in seinem Gase noch zu weit vom Sättigungspunkte entfernt war.)

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen gelangte Simpson[7]) (a. a. O. S. 591) bei Verwendung verschieden langer Röhren, die abwechselnd aus Glas und aus Metall bestanden. Die der Ionisierungsquelle nähere Metallröhre wurde auch hier —, die entferntere +elektrisch. Wurde der Luftstrom verlangsamt, indem ein Glaswollstopfen in das Ende des Rohrsystems gesteckt wurde, so waren die —Ionen schon ausgesondert, ehe die erste Metallröhre erreicht wurde, dieselbe war nicht mehr —, sondern +elektrisch. Lediglich die Zeit, welche verstrich, bis das Auffangrohr erreicht wurde, nicht aber die Intensität der Reibung der ionisierten Luft gegen das Metall war von Einfluß, welch letztere nach Villari im vorliegenden Falle —Elektrizität hätte erzeugen müssen.

9. Ionentrennung durch Bewegung des adsorbierenden Trägers. — Bei den im vorhergehenden beschriebenen Versuchen wurden die ionisierten Gase bewegt, die adsorbierenden Flächen waren ruhend zu denken. Eine Fortführung adsorbierter Ladungen aus den Gebieten, in denen die Adsorption statthat, und damit eine Trennung der Elektrizitäten und somit eine wirkliche „Elektrisierung“ kommt aber auch zustande, wenn das ionisierte Gas ruht und durch dasselbe sich Körper mit ihren adsorbierenden Oberflächen hindurch bewegen.

Dies ist der Fall, wenn Wassertropfen durch ionisierte Gase fallen oder in einem Gemische von Staubpartikelchen und Gasionen.

Hierher gehört zunächst eine interessante Beobachtung von A. Schmauß.[19]) Er ließ Wassertröpfchen in einem allseitig geschlossenen Metallkasten in eine mit einem Elektrometer verbundene Auffangschale hinabfallen. Die in dieser zerspritzenden Tropfen des reinen Wassers luden diese positiv, da sie ja der umgebenden Luft nach Ph. Lenard[20]) bekanntlich negative Ladung erteilen. Wurde aber die Luft in dem Kasten ionisiert, so wurde negative Ladung an der Schale konstatiert, welche die „Wasserfallelektrizität" vollkommen überdeckte; erst wenn die Ionen verbraucht waren, zeigte sich diese wieder. In dem Maße, in dem man den „Lenardeffekt" herabsetzt (etwa dadurch, daß man die Tropfen auf Metallgazenetze oder auf Tücher fallen läßt), steigert man den Einfluß der Ionisation. In diesem Falle reicht dann bereits die natürliche Ionisation der Luft zur Hervorbringung der Erscheinung aus. Schmauß zeigte ausführlich, daß die Erscheinung dadurch zustande kommt, daß in dem ionisierten Gase die —Ionen vorwiegend an die fallenden Tropfen herantreten, hier festhaften oder doch ihre Ladungen abgeben und durch die Weiterbewegung von den ihnen entsprechenden +Ionen getrennt werden. Sie kommen daher mit einer negativen Oberflächenladung unten an und vermögen —Ladung an die Auffangflächen abzugeben. In feuchter Kohlensäure z. B. war die Wirkung äußerst gering, entsprechend der S. 65 erwähnten nahezu völligen Gleichheit der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten (vergl. auch S. 78). Es muß hierbei ein Überschuß an +Elektrizität in der Luft zurückbleiben oder wenn ein solcher schon bestand, muß er durch diesen Adsorptionsprozeß vermehrt werden. Ein derartiger Überschuß an +Elektrizität wurde von Schmauß an eingeschlossener, natürlich ionisierter Luft direkt durch Absaugen durch ein mit dem Elektrometer verbundenes Metalldrahtnetzfilter hindurch konstatiert. Hier führt also die Adsorption ebenfalls zu einer Aussonderung und Trennung der Ionen.

Ein anderer hierher gehöriger sehr instruktiver Fall wird von Simpson[7]) (a. a. O. S. 594) beschrieben. Er trieb aus einem Metallkasten, in welchem die Luft vermittels Röntgenstrahlen ionisiert wurde, Luftwirbelringe in der bekannten Weise durch Klopfen an der Rückwand aus einer vorderen kreisförmigen Öffnung heraus. Wurden diese Ringe in kleinerer als 20 cm Entfernung in einem mit dem Elektrometer verbundenen isolierten Käfig aufgefangen, so überbrachten sie positive Ladung, weil unterwegs eine größere Zahl der beweglicheren —Ionen aus der wirbelnden Luftmasse herausdiffundiert war (vergl.

oben S. 68). Wurde aber der Wirbelkasten mit Tabakrauch gefüllt, so gelangten die Ringe —geladen an. Die Rauchpartikelchen hatten so viele —Ionen adsorbiert und hielten diese auf ihrem Wege zum Auffangekasten fest, daß nicht nur die vorige +Ladung überdeckt, sondern auch ein Überschuß freier —Ladung in das Auffangegefäß übertragen wurde.

Die Adsorptionswirkung feiner Sandkörner erläutert der folgende, gleichfalls von Simpson[7] beschriebene Versuch: Feiner weißer Sand lief durch einen Metalltrichter in ein tiefer darunter stehendes Metallgefäß hinab; dabei wurde infolge der Reibung der Sand (schwach) positiv, der Trichter negativ elektrisch. Nun wurde um den Sandstrahl herum ein mit Watte umwickelter Metallring gehalten; die Watte war mit Spiritus durchtränkt, der angezündet wurde, so daß die Sandteilchen durch einen Flammenring hindurchfielen. Von der Flamme gehen viele Flammengasionen aus, so daß unter dem Ringe ein Gemisch von Sandkörnern und Ionen beiderlei Zeichens entsteht. Diese Ionen diffundieren heraus in die umgebende Luft; dabei gibt aber eine größere Zahl —Ionen ihre Ladung an die umgebenden Sandmassen ab, ein Überschuß an +Ionen entweicht. Diese letzteren konnten direkt an einem Zylinder nachgewiesen werden, der den Sandstrahl unmittelbar unter dem Ringe umschloß; dieser Zylinder lud sich positiv, der Sand kam unten negativ geladen an.

Diese Erscheinung kann bei luftelektrischen Messungen im Freiballon eine Rolle spielen, wenn zum Bremsen eines starken Fallens Ballastsand ausgeworfen wird. Hierbei wird der Sand —, der Sandsack und damit der Ballon +elektrisch, wie H. Ebert[21]) zuerst nachwies; die Sandwolke selbst, in welche der Ballon oft bei raschem Fallen hineinsinkt, kann bei Aspiration der Luft einen großen Überschuß an —Ionen vortäuschen, der noch vermehrt werden kann durch die Fangwirkung des +geladenen Ballons.

Auf die Adsorptionswirkung miteingeschlossenen Staubes kann man wohl auch die oft recht erhebliche Unipolarität zurückführen, die man beobachtet, wenn man die Aktivität von Gesteins- oder Bodenmaterial oder die Wirksamkeit von Emanationen durch Zerstreuungsmessungen in geschlossenen Räumen feststellen will. Zu diesem Zwecke wird nach dem Vorgange von Elster und Geitel[22]) der von ihnen konstruierte Zerstreuungsapparat auf einem Metallteller oder unter einer großen, innen mit Drahtnetz ausgelegten Glasglocke oder unter einem Metallsturze zugleich mit dem Präparate aufgestellt und die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher eine dem Zerstreuungskörper

von außen her erteilte Ladung neutralisiert wird. Wiewohl die Wanderungsgeschwindigkeit der —Ionen größer ist, beobachtet man oft, daß bei +Ladung des Zerstreuungskörpers die entsprechenden Werte ($\overset{+}{a}$) wesentlich kleiner ausfallen als bei —Ladung ($\overset{+}{a} < \overset{-}{a}$, $q = \overset{-}{a}/\overset{+}{a}$ ist $> 1$). Es hat den Anschein, als würden viel mehr +Ionen gebildet als —Ionen; in Wirklichkeit sind die letzteren durch Adsorption an Staub- oder Feuchtigkeitspartikelchen wohl festgelegt oder doch in ihrer Beweglichkeit wesentlich beschränkt, so daß sie dem Zuge der elektrischen Kraft nicht mehr in gleichem Grade zu folgen vermögen, als wenn sie noch frei wären.

---

## B) Bedeutung der Ionenadsorption für die atmosphärische Elektrizität.

10. Das erdelektrische Spannungsfeld und seine Ionenerfüllung. — Die im vorstehenden geschilderten Einzelphänomene, zu denen die Ionenadsorption naturgemäß führen muß, machen sich insbesondere bei den Erscheinungen der Luftelektrizität in der mannigfachsten Weise geltend, so daß sie bei dem Versuche, den Elektrizitätshaushalt in dem großen System: Erde-Lufthülle dem Verständnisse näher zu bringen, notwendigerweise Berücksichtigung finden müssen. Ehe wir auf die Rolle, welche die Ionenadsorption hierbei spielt, näher eingehen, möge aber vorerst an einige bekannte Tatsachen des luftelektrischen Erscheinungsgebietes erinnert werden, wobei wir uns natürlich auf das allernotwendigste beschränken müssen:

Die wichtigste hierher gehörige Erscheinung, welche zugleich am längsten bekannt und am genauesten durchforscht ist, bezieht sich auf das dauernde Bestehen einer elektrischen Spannungsdifferenz zwischen irgendeinem Punkte der Atmosphäre und dem Erdboden selbst. Normalerweise ist diese Spannungsdifferenz Lufthülle-Boden positiv, dergestalt, daß sich die Atmosphäre positiv elektrisch gegenüber dem Erdboden, dieser der Lufthülle gegenüber aber negativ elektrisch erweist. Dies ist der normale Fall („Schönwetterelektrizität"). Nur ausnahmsweise und vorübergehend haben wir es mit der umgekehrten Vorzeichenverteilung zu tun, vornehmlich in Gebieten und zu Zeiten atmosphärischer Niederschläge. Die gesamte Potentialdifferenz zwischen dem Boden und einer beliebigen Stelle im Luftmeere wächst im allgemeinen, wenn wir uns in diesem erheben; die ganze Atmosphäre ist also, soweit sie bis jetzt durchforscht ist, von diesem elektrischen Spannungsfelde erfüllt. Berechnet man aber die Potentialdifferenz für

zwei Punkte von bestimmter Höhendifferenz, etwa derjenigen eines Meters, so erkennt man, daß dieses „Potentialgefälle", wie Messungen im Freiballon gezeigt haben, im allgemeinen mit der Höhe über dem Boden abnimmt und zwar zunächst schnell, dann immer langsamer. Dieses Potentialgefälle bildete bis vor kurzem den Hauptgegenstand der luftelektrischen Forschung. Es beträgt am Boden im mittleren Deutschland während des Sommers etwa 100 bis 300 Volt pro m, im Winter 300 bis 500 Volt pro m, in 1000 m Erhebung etwa nur noch 25 Volt/m, in 3000 m etwa 10 Volt/m[23]) und in 6000 m, der höchsten Erhebung, bis zu der gegenwärtig die Messungen ausgedehnt worden sind, nur noch wenige Volt pro Meter. Dieses Gefälle ist außer jährlichen, auch starken täglichen und örtlichen Schwankungen unterworfen und wird augenscheinlich auch sehr durch die meteorologischen Bedingungen beeinflußt; vor allem konnte Fr. Exner[24]) einen bedeutsamen Zusammenhang mit dem Wasserdampfgehalte der Luft nachweisen.

Nach der Potentialtheorie steht mit den Gefällewerten die Dichte $\sigma$ der Elektrizität an der Oberfläche der Erde in bekanntem Zusammenhange: $\sigma = \frac{1}{4\pi} \frac{dV}{dh}$, so daß sich z. B. für ebene, horizontale Flächenstücke für die obengenannten Gefällwerte Ladungen von rund 3 bis 8 elektrostatischen Einheiten pro qm im Sommer, von 8 bis 13 im Winter ergeben (negativen Zeichens, $h$ nach oben positiv gerechnet, so daß $dV$ negativ ist).

Von ganz besonderem Interesse sind die Änderungen des Gefälles mit der Höhe, denn sie ergeben nach der Poissonschen Gleichung die Dichte der freien räumlichen Ladung:

$$\varrho = -\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{d^2 V}{dh^2},$$

d. h. den Überschuß an freier in der Raumeinheit enthaltenen +Ladung über die daselbst vorhandene —Ladung. Es zeigt sich, daß gelegentlich in der Atmosphäre sehr beträchtliche freie Ladungen auftreten und sich längere Zeit erhalten können, so in Dunstschichten oder bei der Kondensation des Wasserdampfes. Mißt man das Gefälle über dem Erdboden in verschiedenen Höhen, so zeigt sich ferner, daß namentlich die dem Boden unmittelbar anliegenden Schichten im allgemeinen fast immer eine ziemlich hohe, freie, positive Ladung aufweisen.

Schon lange hat man endlich die Vermutung geäußert, daß die gewaltigen elektrischen Spannungen in der Atmosphäre, welche sich gelegentlich in Form von Gewittern ausgleichen, auf nichts anderem beruhen

als auf einer enormen Steigerung der normalerweise immer in der Atmosphäre vorhandenen Spannungszustände.

Alle Versuche, das Bestehen des erd-luftelektrischen Spannungsfeldes auf bekannte Tatsachen zurückzuführen, haben sich bis vor kurzer Zeit als gänzlich aussichtslos erwiesen. Es fehlte offenbar noch die Kenntnis eines sehr wesentlichen Momentes; schon Lord Kelvin[25]) kam bei seinen luftelektrischen Studien mehrfach zu dem Schlusse: In der Atmosphäre müsse etwas existieren, was bereits elektrisch geladen ist; er selbst versuchte mittels des von ihm konstruierten Wassertropfkollektors diese räumliche Ladung innerhalb eines mit frischer Außenluft erfüllten Zimmers direkt nachzuweisen. Hier haben die Arbeiten von J. Elster und H. Geitel[26]) ganz unerwartete Aufschlüsse gebracht. Sie zeigten, daß ein in Luft isoliert aufgestellter, elektrisch geladener Körper auch unabhängig von den unvermeidlichen Isolationsverlusten seine Ladung verliert, daß also der Luft ein natürliches Leitvermögen zukommen muß. Da der Elektrizitätsverlust (die „Zerstreuung") größer wird, wenn der isoliert aufgestellte Körper („Zerstreuungskörper") von einem gleichnamig geladenen Netze umgeben wird, so kann diese Leitfähigkeit nur auf der Wanderung frei beweglicher Ionen beruhen. H. Ebert[27]) bestimmte die Zahl $n$ der in der Raumeinheit Luft enthaltenen Ionen, indem er durch ein zylindrisches Spannungsfeld eine gemessene Menge Luft hindurch aspirierte; da jedes Gasion sich immer mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge, nämlich der Elementarladung $e$ (Elektronen- oder Valenzladung, vgl. oben S. 63) behaftet erweist, kann aus der auf einem Konduktor von bekannter Kapazität neutralisierten Ladung auch auf die Zahl $n$ vorhandener Ionen geschlossen werden. Es ergaben sich Zahlen für $n$, welche in der Größenordnung der Tausende für den cbcm der Milliarden für den cbm gelegen sind; auch sie werden ebenso wie das Gefälle durch die meteorologischen Elemente stark beeinflußt. Bemerkenswerter Weise hat sich an allen Orten, wo seither zahlreichere Messungen mit derartigen „Ionenaspirationsapparaten" angestellt worden sind, am Boden ein Überschuß an +Ionen ergeben, ungefähr im Mittel einer freien Ladung von 0,09 elektrost. Einh. pro cbm entsprechend[28]), und man wird nicht fehl gehen, wenn man diesen Überschuß mit der obenerwähnten Änderung des Potentialgefälles in Beziehung bringt.

H. Gerdien[29]) und H. Mache[30]) lehrten weiter in Verbindung mit der Ebertschen Aspirationsmethode die spezifischen Wanderungsgeschwindigkeiten der in der freien Atmosphäre vorkommenden Ionen zu bestimmen; als Mittel haben die seitherigen Messungen $V = 1{,}17$

und $U = 0{,}95$ ergeben, also Werte, welche noch kleiner sind als die von Zeleny für feuchte Luft (vergl. oben S. 65) (allerdings für frisch mittels Röntgenstrahlen hergestellte Ionen) gefundenen Zahlen. Aus den Ionenzahlen $n$ und den Wanderungsgeschwindigkeiten ergibt sich die Leitfähigkeit der Luft in absolutem Maße:

$$\lambda = e(\overset{+}{n} \cdot U + \overset{-}{n} \cdot V);$$

H. Gerdien[31]) hat einen Apparat angegeben, mit dem man jedes der beiden Aggregate für sich bestimmen kann; hierbei ergaben sich Werte für $\lambda$ von $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ elektrost. Einheiten; in München wurde seither der Mittelwert $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ gefunden[32]); da $10^{-4}$ elektrostat. Leitfähigkeitseinheiten nur $1{,}11 \cdot 10^{-16}\ \Sigma^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ entsprechen, so ist die Leitfähigkeit der Luft unter normalen Bedingungen also noch immer eine sehr minimale. Eine 5prozentige $NaCl$-Lösung hat bei $18^0$ die absolute Leitfähigkeit 0,067; sie leitet also ca. $4 \cdot 10^{14}$ mal besser als die Luft in ihrem mittleren Ionisationszustand, die Leitfähigkeit des Kupfers übertrifft die der Luft um das $3{,}5 \cdot 10^{21}$ fache.

Es entsteht naturgemäß die Frage: Woher kommen die Ionen, welche einen dauernden Bestandteil der Atmosphäre in allen Gegenden der Erde zu bilden scheinen? Hier kann an zwei Prozesse gedacht werden:

a) Auf dem Meere und an den Küsten wird der Luft eine positive Ladung mitgeteilt durch das zerspritzende und brandende Meerwasser. Denn Ph. Lenard[20]) zeigte, wie schon oben S. 79 erwähnt, daß reines Wasser beim Zerspritzen die umgebende Luft negativ elektrisch macht; aber schon geringe Zusätze von Salzen kehren das Vorzeichen dieses Effektes um, dergestalt, daß verspritzendes Seewasser sicher der Luft +Ladung erteilt; alsdann muß die Oberfläche des Wassers selbst —elektrisch zurückbleiben.

b) Auf dem Festlande haben Elster und Geitel[33]) eine starke Ionisationsquelle in radioaktiven Substanzen nachgewiesen, welche, wenn auch nur in Spuren, ganz allgemein der Erdsubstanz beigemischt erscheinen. So ist es zunächst eine direkte, wenn auch schwache Becquerelstrahlung, welche selbst in völlig abgeschlossenen Räumen dauernd Ionen zu erzeugen vermag. Vor allem sind es aber die namentlich vom Radium und Thorium ausgehenden gasförmigen Emanationen, welche aus dem Erdboden in die freie Atmosphäre herausdringend, bei ihrem Zerfall ionenbildend wirken. Da die Emanation im Boden immer wieder neu gebildet wird, so erweist sich in der Tat die Bodenluft immer als viel reicher an derselben als die freie Atmosphäre, in welcher

sie unter Bildung von Ionen aufgebraucht wird. Dem Konzentrationsgefälle entsprechend wird demnach immer aufs neue Emanation aus dem Boden nachdringen und für die Regenerierung der Ionen sorgen. Im stationären Zustande müssen die durch die vorhandene Emanation pro sec und cbm gebildeten Ionen $q$ die durch Wiedervereinigung sich neutralisierenden gerade zu ersetzen vermögen, falls die Emanation allein schon ausreichen sollte, für den normalen Ionenvorrat im Luftmeere aufzukommen. Ist die tatsächlich vorhandene Zahl von Ionen eines jeden Vorzeichens im cbcm $n$, so ist die Zahl der durch Wiedervereinigung in 1 cbcm des Gasraumes in der Sekunde verloren gehenden Ionen $\alpha \cdot n^2$, wo der Koeffizient $\alpha$ nach Townsend[34]), Mc Clung[35]), P. Langevin[36]) und T. Retschinsky[37]) für Luft und mittlere Temperaturen etwa den Wert 1,2 bis $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ hat. Es muß also für den stationären Zustand $q = \alpha \cdot n^2$ oder $n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$ sein.

Nach den Messungen von H. Mache und R. Hofmann[38]) vermag die in der Luft im Mittel vorhandene Emanationsmenge eine Anzahl $q = 4$ Ionen pro cbcm und sec zu bilden, so daß $n = 1800$ pro cbcm, und die Zahl Ionen im cbm $N = 1{,}8 \cdot 10^9$ wird. Diese Zahl stimmt nun bereits in der Größenordnung mit der durch die Aspirationsmessungen direkt gefundenen überein (vergl. oben S. 83), wodurch gezeigt ist, daß die stets in der Luft nachweisbaren Emanationen eine der Hauptursachen für die Genesis der Ionen der freien Atmosphäre jedenfalls über den Kontinenten darstellt, worauf jüngstens H. Mache[39]) hingewiesen hat.*)

*) Für die höchsten Schichten unserer Atmosphäre kann noch eine andere Ionisationsquelle in Betracht kommen, auf die Ph. Lenard[40]) ebenfalls schon früher die Aufmerksamkeit gelenkt hatte: die ultraviolette Sonnenstrahlung. Sehr kurzwelliges Licht (etwa von $\lambda = 190\ \mu\mu$ an) erzeugt in dem von ihm durchstrahlten, absorbierenden Gase Ionen beiderlei Vorzeichens. An der Erdoberfläche dürfte dieser Faktor einer direkten Wirkung des Sonnenlichtes zurücktreten gegenüber den obengenannten Einflüssen der Bodenmaterialien (wiewohl bei der letzten totalen Sonnenfinsternis die Ionenzahl im Schattenkegel zurückzugehen schien[41]); inwieweit hierbei sekundäre Einflüsse beteiligt waren, bleibt noch aufzuklären; jedenfalls sind die Strahlen sehr kurzer Wellenlängen alle schon in den obersten atmosphärischen Schichten absorbiert, ehe das Licht den Erdboden erreicht). Aber die obersten Schichten können hierdurch sehr wohl trotz ihrer hohen Verdünnung ein merkliches Leitvermögen erhalten, welches vielleicht bei den Polarlichtphänomenen, der gelegentlich beobachteten allgemeinen Phosphoreszenz des Himmelsgrundes usw. von Bedeutung werden kann.

11. Adsorptionswirkungen im freien Luftraume. — Viel schwieriger zu beantworten ist die zweite Frage, welche von jeher die Kardinalfrage der luftelektrischen Forschung gebildet hat: woher rührt das luftelektrische Spannungsfeld? Wie ist mit anderen Worten der Überschuß an +Ladung in der Atmosphäre zu erklären, dem ein entsprechender Gehalt an —Elektrizität im oder am Erdkörper selbst gegenübersteht? Diese Frage ist um so brennender geworden, seitdem man erkannt hat, daß ja die atmosphärische Luft, selbst bei großer Trockenheit und Reinheit im allgemeinen durchaus kein Isolator, sondern infolge ihres Gehaltes an freien Ionen immer ein Leiter der Elektrizität ist. Den oben angegebenen Werten, der atmosphärischen Leitfähigkeit entsprechend, muß sich schon bei einem Spannungsgefälle von nur 100 Volt/m ein elektrischer Strom von $7{,}3 \cdot 10^{-7}$ elektrostatischen Stromeinheiten oder $2{,}4 \cdot 10^{-16}$ Ampere/cm$^2$ oder $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ Ampere/qkm nach H. Gerdien[23]) und ebenso etwa nach den Münchener Beobachtungen ausbilden.[42]) Durch denselben werden in einer Stunde an jedem qm freier Bodenoberfläche rund 18 Ladungseinheiten negativer Ladung neutralisiert. Der das Feld aufrecht erhaltende Prozeß muß also imstande sein, diesen Verlust fortwährend wieder zu decken.

Auf dem Meere kann der oben S. 84 erwähnte Lenardeffekt zur Aufrechterhaltung des Überschusses an +Elektrizität in der Atmosphäre herangezogen werden. Aber sowohl hier wie namentlich auf dem Festlande treten uns sofort mehrere wichtige Einwirkungen der Ionenadsorption entgegen, welche imstande sind, das Ionengleichgewicht in dem genannten Sinne einseitig zu beeinflussen: an jedes Staub- oder Rauchpartikelchen, vor allem aber an jedes Wasserdampfkügelchen, welches sich bei der Kondensation des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfes bildet, müssen sich Ionen infolge der Adsorption anketten. Die Staub-, Rauch- und Nebelpartikelchen bringen eine sehr große adsorbierende Oberfläche in den ionisierten Gasraum hinein. Wie erheblich aber diese Oberflächenwirkung ins Gewicht fallen kann, wenn erst einmal die gesamte, den Gasraum begrenzende Oberfläche nicht mehr klein im Vergleiche zu dessen Volumen ist, zeigen die Untersuchungen von T. Retschinsky[37]) (S. 37 der oben zitierten Dissertation), bei denen der Koeffizient der Wiedervereinigung durchweg (bei den verschiedensten Drucken) um so größer gefunden wurde, je kleiner der verwendete Plattenabstand gewählt wurde. Die Adsorption erhöht also scheinbar den Einfluß der Wiedervereinigung. Will man ihr Rechnung tragen, so hat man in der oben S. 85 angeführten Gleichung auf der rechten Seite noch einen konstanten, von der Größe

der gesamten adsorbierenden Oberfläche abhängigen Summanden zuzufügen:

$$q = \alpha \cdot n^2 + a,$$

so daß

$$n = \sqrt{\frac{q - a}{\alpha}}$$

in staub- und rauch- oder mit Nebel erfüllter Luft viel kleiner gefunden wird als der Wirksamkeit der vorhandenen Emanation oder Becquerelstrahlung entspricht.

Durch die Adsorption verlieren die Ionen ferner erheblich an Beweglichkeit und setzen dann dem Ausgleiche der Spannungen einen größeren Widerstand entgegen. Der natürliche vertikale Ionenstrom, welcher sich in dem erdelektrischen Spannungsfelde ausbilden muß, führt normalerweise +Ionen zur Erde herab. Geraten sie auf diesem ihrem Wege in eine Dunst- oder Nebelschicht, so können sie in dieser durch die Adsorption an den Staub- oder Nebelpartikelchen festgehalten werden. In der Tat kann man in Rauch- und Nebelbänken gelegentlich sehr große Dichtewerte der räumlichen elektrischen Ladung und damit im Zusammenhange außerordentliche Steigerungen der Gefällewerte beobachten. Durch eine solche Anlagerung gewöhnlicher Ionen an trägere Partikelchen entstehen geladene Kerne, auf deren Bedeutung für die Luftelektrizität zuerst P. Langevin[43]) die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist mehr als tausendmal geringer als diejenige der gewöhnlichen Ionen. Je mehr Staubkerne, deren Zahl mit dem Aitkenschen Staubzähler[44]) festgestellt werden kann, in der Luft vorhanden sind, um so mehr überwiegt auch die Zahl dieser trägen elektrisch geladenen Partikelchen der sog. „Langevin-Ionen" über diejenige der gewöhnlichen, frei beweglichen Ionen.

Aber auch eine auswählende Bedeutung hat diese Erscheinung insofern, als nach den früheren Ausführungen die negativen Ionen schneller und leichter adsorbiert werden als die positiven. Wird also ionisierten Luftmassen Staub, Rauch oder Nebel beigemischt, so können —Ionen im Überschusse adsorbiert und dadurch festgelegt werden, es bleibt ein Überschuß freier beweglicher +Ionen zurück. Sinken die schweren Staub- und Nebelpartikelchen nieder, so führen sie dem Erdboden einen Überschuß an —Elektrizität zu, ein Überschuß an +Elektrizität bleibt in der Atmosphäre zurück, vergl. die oben S. 80 geschilderten Versuche von Simpson mit den Rauchringen und den Sandwolken, welche den Transport freier —Ladungen aus ionisierter Luft recht

instruktiv erläutern. Dazu kommt noch der Umstand, daß nach den Untersuchungen von C. T. R. Wilson[45]) die —Ionen geeigneter sind als Kondensationskerne zu dienen als die +Ionen.

Dies kann besonders an Meeresküsten von Bedeutung werden. G. Lüdeling[46]), welcher mit dem Aitkenschen Staubzähler in Misdroy an der Ostsee und auf Helgoland in der Nordsee zahlreiche Staubmessungen in den Sommern 1902 und 1903 angestellt hat, kam zu dem Schlusse, daß auch bei ruhigem trockenen Wetter zahlreiche kleinste Salzpartikelchen von aufsteigenden Konvektionsströmen mit in die Luft emporgehoben werden können, die dann eine enorme Quelle für die Entstehung von Kondensationskernen bilden. Man dürfte nicht irre gehen, wenn man hierin eine Ursache für die oft an Meeresküsten gefundene sehr geringe Anzahl von —Ionen und daher eine verhältnismäßig große Unipolarität im Ionengehalte (mit großem Potentialgefälle) erblickt. Gerade die von G. Lüdeling auf Helgoland gefundenen Werte sind in dieser Hinsicht recht instruktiv. Als Mittelwert aus den einwandsfreiesten Messungen, welche an möglichst normalen (und ruhigen) Tagen erhalten wurden, ergaben sich mittels des verwendeten Ebertschen Aspirationsapparates am Strande der flachen, rings von der See umspülten Düne 0,13 elektrostat. Einheiten positiver Ladung im Kubikmeter, aber nur 0,07 Einheiten negativen Zeichens, also ein Überschuß an „freier" positiver Elektrizität von 0,06 Einheiten. Auf dem nur 68 m hohen Oberlande wurden schon Mittelwerte von 0,25 für die positiven und 0,13 für die negativen Ladungen erhalten. Vorwiegend die negativen Ionen werden von den Salzstäubchen adsorbiert und mit diesen davongetragen.

Auch bei brandendem und verspritzendem Wasser werden durch die Wassertröpfchen vorwiegend —Ionen der Erde zugeführt, vergl. die oben S. 79 beschriebenen Versuche von A. Schmauß.

Endlich sind alle atmosphärischen Niederschläge, Regentropfen, Schneeflocken und Hagelkörner im gleichen Sinne tätig, dergestalt, daß sie —Elektrizität aus der Atmosphäre entnehmen und der Erde zuführen, indem sie auf ihrem Wege durch die ionisierten Luftschichten vorwiegend — Ionen durch Adsorption an sich fesseln.

Gesteigert kann dieser Prozeß gelegentlich noch durch einen andern werden, der dann zu jenen plötzlichen abnormen Spannungserhöhungen führt, welche zu disruptiven Entladungen bei dem Gewitter Veranlassung geben. Die —Ionen vermögen nach den bereits oben genannten Untersuchungen von Wilson[45]) schon bei einem geringeren Grade der Übersättigung die Kondensation des Wasserdampfes zu bewirken als die

+Ionen. Sind daher aus einem aufsteigenden Luftstrome durch Tropfenbildung alle Staubkerne entfernt, so werden zuerst die —Ionen zur Bildung von Regentropfen Veranlassung geben, viel später erst die +Ionen. Hier kommt es daher zu einer räumlichen Trennung der Ionenladungen infolge des Niedersinkens der Tropfen. Auf diese Verwandlung der Gravitationsenergie in elektrische Arbeit haben zuerst C. T. R. Wilson selbst und J. J. Thomson hingewiesen, H. Gerdien hat diesen Gedanken weiter ausgeführt[23]) (von S. 658 der zitierten Abhandlung an). Man sieht, daß bereits alle die genannten Prozesse dahin tendieren, der Erde fortgesetzt —Elektrizität zuzuführen und einen Überschuß an +Elektrizität in der Atmosphäre zurückzulassen.

12. Adsorptionswirkungen im Erdboden. — Zu den soeben betrachteten Prozessen tritt nun aber noch einer, welcher ganz wesentlich dazu beitragen muß, daß dem Luftmeere schon von vornherein ein Überschuß an +Ionen zugetragen wird; auch dieser beruht auf der Ionenadsorption. Die im Erdboden enthaltenen radioaktiven Agentien ionisieren vor allem die im Boden selbst vorhandene Luft. Saugt man freilich Bodenluft aus den engen Kapillaren durch längere Rohrwege rasch heraus, so werden die Ionen beiderlei Vorzeichens unterwegs schon zum großen Teile von den Wänden der passierten Wege adsorbirt und man erhält wesentlich nur Luft, welche reicher an Emanation als die Luft des freien Luftmeeres ist; diese Emanation erzeugt in der ausgesaugten Luft, wenn sie ruhig steht, freilich aufs neue + und —Ionen, aber beide in gleicher Zahl. Dort aber, wo Bodenluft stagniert, bilden sich in ihr Ionen in sehr großer Menge aus. Dies wurde von Elster und Geitel[47]) zuerst in Kellerräumen und größeren Höhlen direkt nachgewiesen, zeigt sich aber auch in allen Gesteinsspalten und den Hohlräumen zwischen Geröllen und lockerem Haufmateriale. Jede Kies- und Bodenschicht enthält immer ein verhältnismäßig großes Luftvolumen. Messungen liegen seither nur für unsere Kulturböden vor. Es zeigt sich, daß unsere Ackerböden 50 bis 70 Prozent ihres Volumens an Luft enthalten. In dieser Luft wird nun durch die radioaktiven Agentien eine große Ionendichte dauernd unterhalten, wenn auch fortwährend Ionen durch Wiedervereinigung verloren gehen. Direkte Messungen in München und bei Augsburg haben ergeben, daß in den obersten Schichten der Bodenluft mehrere Tausend Ionen pro sec und cbcm gebildet werden; im stationären Zustande sind also nach der S. 85 angegebenen Gleichung 30000 bis 60000 Ionen in jedem cbcm der Luftzwischenräume in unserem Boden vorhanden. Wenn nun diese sehr ionenreiche Luft langsam durch die Erdkapillaren hindurch-

diffundiert und durch die Poren des Erdreiches in die freie Atmosphäre übertritt, so muß sie nach den oben unter 7. und 8. geschilderten Erfahrungen unterwegs einen Überschuß an —Ionen durch Adsorption verlieren und mit einem Überschusse an +Ionen zutage treten. In der Tat zeigt die Luft in unmittelbarer Nähe des Erdbodens fast immer einen solchen Überschuß an freier Ladung, wie einerseits direkte Ionenzählungen nach dem S. 83 erläuterten Prinzipe, andererseits Messungen der Gefälleänderungen mit der Höhe (vergl. S. 82) sowohl hier in München, wie an einer sekundierenden Landstation unzweifelhaft ergeben haben.

Auf diese Ursache der Unipolarität in der Ionenführung der untersten Schichten der Atmosphäre hat H. Ebert in mehreren Arbeiten mit besonderem Nachdrucke hingewiesen[48]; seine Messungen zeigen, daß dieselbe nicht nur qualitativ im Sinne des in Rede stehenden Problems wirkt, sondern daß auch nach der quantitativen Seite diesem Einflusse der Ionenadsorption im Boden eine wichtige Rolle zufallen muß bei der Aufrechterhaltung des normalen elektrischen Feldes, wenigstens in unseren Klimaten.

Der Genannte hat auch durch Experimente die hier ins Spiel tretende Wirkung der Adsorption näher illustriert und nach ihrem quantitativen Betrage abzuschätzen versucht.

Von den vielen Versuchsanordnungen, welche H. Ebert angegeben hat, möge nur die folgende erwähnt werden, weil sie den in der Natur vor sich gehenden Prozeß am genauesten wiederspiegelt: In ein größeres flaches Metallgefäß wird aktives Bodenmaterial in mehr oder weniger fein verteiltem Zustande lufttrocken eingebracht; gewöhnlich wird schon lehm- oder tonhaltiger Acker- oder Gartenboden, namentlich solcher aus etwas größerer Tiefe genügen, Fangoschlamm oder Sedimente von aktiven Thermalquellen geben größere Effekte. Dieses Gefäß wird innerhalb eines großen Metallgefäßes gut isoliert aufgehängt oder aufgestellt und mit einem Quadrantenelektrometer verbunden; die Zuleitung zu diesem geht isoliert durch das umschließende große äußere Gefäß hindurch und ist genügend vor störenden Influenzwirkungen zu schützen.

Nach Aufhebung der Erdleitung wird die Nadel des Quadrantenelektrometers immer eine kleine Wanderung ausführen infolge vorhandener Potentialdifferenzen zwischen den ineinander befindlichen Leitern (vergl. oben S. 73).

Vermindert man, nachdem die Elektrometernadel völlig zur Ruhe gekommen ist, den Druck in dem Hauptgefäße ein wenig, so dringt

ionisierte Luft aus der Bodenprobe heraus, ein Überschuß negativer Ionen gibt aber schon im Boden selbst seine Ladung ab, das Elektrometer zeigt eine negative Elektrisierung an. Dieselbe schwindet freilich bald dahin, weil ja die Luft in dem Zwischenraume zwischen dem inneren und äußeren Gefäße leitend ist und durch die aus dem Boden herausdringenden Ionen immer leitender wird. Sowie sich aber wieder genügend viele Ionen in diesem gebildet haben, so antwortet das Elektrometer immer mit einem Ausschlage im Sinne negativer Elektrisierung auf jede erneute Luftdruckverminderung.

Bei dem Vergleiche mit den in der Natur vorliegenden Verhältnissen ist zweierlei nicht zu vergessen: 1. Bei dem Experimente verteilt sich die in dem Boden abgegebene —Elektrizität nicht nur auf dessen Fläche, sondern sie teilt sich dem ganzen aus freier Bodenoberfläche, dem Innengefäße, den Zuleitungen und dem an diese angeschlossenen Quadrantenpaare bestehenden Systeme mit; will man die Ladungsdichte berechnen, welche der Bodenoberfläche allein, aus deren Poren die Ionen heraustreten, durch diesen Prozeß erteilt werden könnte, so muß man die Kapazität des ganzen Systems bestimmen und aus der erzielten Spannung den Betrag der frei gewordenen —Elektrizität berechnen; dieser Betrag durch die freie Bodenoberfläche dividiert gibt die an dieser zu erwartende Dichte $\sigma$ der elektrischen Ladung. Messungen dieser Art mit Gefäßen sehr verschiedener Größe und mit verschiedenen Bodenmengen ergaben Werte, welche erkennen lassen, daß die hier erzielten Effekte in der Tat an die Größenordnung jener Ladungsdichten heranreichen können, welche nach S. 82 aus den Gefällewerten an der Erdoberfläche sich für diese ergeben. 2. Da bei dem Experimente weder die Emanation noch die gebildeten Ionen entfernt werden, sondern sich immer mehr in dem Versuchsraume selbst anreichern, bis ein gewisser Sättigungszustand erreicht ist, so verschwindet die auftretende Ladung ungleich rascher, als in der freien Atmosphäre, in der beide, Emanationen und Ionen, bei der gründlichen Durchmischung, welche die unteren Schichten derselben im allgemeinen erfahren, alsbald fortgetragen und entfernt werden. Um einigermaßen deutliche Effekte zu erzielen, ist man daher genötigt, bei den Versuchen mit größeren Unterdrucken und damit auch größeren Strömungsgeschwindigkeiten der ionisierten Luft durch die Hohlräume zwischen den Bodenpartikelchen zu arbeiten, als dies bei den Vorgängen an der Erdoberfläche der Fall ist.

Die Nichtbeachtung dieser beiden Umstände hat dazu geführt, daß Zweifel an der Beweiskräftigkeit dieser und anderer Versuche erhoben

worden sind[49]); dieselben dürften indessen durch die letzten Arbeiten von Ebert[48]) als behoben anzusehen sein. —

Welchem der genannten Prozesse die Hauptrolle bei der Unterhaltung des erdelektrischen Spannungsfeldes zuzumessen ist, wenn wir die Gesamtheit unseres Erdkörpers betrachten, dies auch nur mit einiger Sicherheit abzuschätzen ist uns heute noch völlig unmöglich, wo genauere Messungen der hier in Betracht kommenden Daten zunächst nur von wenigen Beobachtungsorten vorliegen. Jedenfalls wird es hier ebenso wie bei anderen derartig komplizierten Phänomenen liegen, daß viele Einzelwirkungen den gesamten Erscheinungskomplex beherrschen; es handelt sich demnach wesentlich nur darum, wo und wann die eine oder die andere Ursache überwiegt; jedenfalls spielt die Ionenadsorption in ihren verschiedenen Erscheinungsweisen hierbei mit eine ausschlaggebende Rolle.

München, Dezember 1905.

(Eingegangen 9. Januar 1906.)

---

# Nachtrag zu dem Referat: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte des Thoriums.[1])

Von **F. von Lerch.**

Auf Seite 475 ist ein Druckfehler stehen geblieben. Die Angabe ca. $10^9$ Jahre als mittlere Lebensdauer bezieht sich auf das Thorium und ist für dieses vor Kenntnis des Radiothoriums aufgestellt worden.

Von Arbeiten, die inzwischen erschienen sind, wären zu erwähnen:

ad pag. 464, Über die Absorption der Thoremanation: A. Klaus, Phys. Zeitschr. **6**, 820, 1905. (Koeff. bei ca. $19^0$ 1,052.)

ad pag. 470 eine Arbeit von H. Schlundt und R. B. Moore: The chemical separation of the radio-active types of matter in thorium compounds. Journ. of physical chemistry vol. 9, No. 8, Nov. 1905, p. 682, in der Trennungen des *ThX* mit Thorium *A* vom Thorium mit Thorium *B* durch Fällungen mit Pyridin und Fumarsäure mitgeteilt werden.

1) Dieses Jahrbuch **2**, 463—475, 1905.

ad pag. 475 wäre nachzutragen C. Engler: Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, No. 43, p. 714.

Verfasser findet auf Drähten, die mit dem Schlamm der Thermalquellen von Baden-Baden induziert sind, neben der Radiuminduktion auch die Thoriuminduktion (vgl. Elster und Geitel l. c.). Auch gelingt es dem Verfasser aus dem chemisch thorfreien Schlamm ein aktives Präparat herzustellen, mit dem die charakteristischen Thoriuminduktionen erhalten werden konnten.

---

# Literatur der Elektronik.

## I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

### 1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

**J. Stark,** Der Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Phys. Zeitschr. **6**, 761—764, 1905.

**B. Davis,** Latest theories relating to the discharge of electricity in high vacua, and ionisation of gases. New York Acad. **16**, 301—302, 1905.

**N. R. Campbell,** A Null Method of measuring small ionisations. Proc. Cambr. Soc. **13**, 132, 1905.

**A. de Hemptinne,** Über die auf Ionisierungserscheinungen bezügliche Terminologie. Phys. Zeitschr. **6**, 918—920, 1905.

**A. Kalähne,** Einige Eigenschaften der Strahlung des Chininsulfates. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 322—324, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 778—779, 1905.

**A. Kalähne,** Über die Strahlung des Chininsulfates. Ann. Phys. **18**, 450 bis 472, 1905.

**G. Kučera,** Über die von den sekundären $\beta$- und $\gamma$-Strahlen des Radiums in verschiedenen Gasen hervorgebrachte Ionisation. Ann. Phys. **18**, 974—990, 1905.

**J. J. Thomson,** The rate of recombination and the size of gaseous ions. Proc. Cambr. Soc. **13**, 170—173, 1905.

**O. W. Richardson,** Versuche über die anfängliche positive Elektrizitätszerstreuung aus heißem Platin. Phys. Zeitschr. **6**, 914—915, 1905.

**R. Reiger,** Lichtelektrische Zerstreuung an Isolatoren bei Atmosphärendruck. Ann. Phys. **17**, 935—946, 1905.

**H. Dufour,** Bemerkungen über einige aktino-elektrische Erscheinungen. Phys. Zeitschr. **6**, 872—877, 1905.

**J. J. Thomson,** On the emission of negative corpuscles by the alkali metals. Phil. Mag. **10**, 584—590, 1905.

### 2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

**J. Stark,** Der Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Phys. Zeitschr. **6**, 761—764, 1905.

**A. A. Robb,** On the conduction of electricity through gases between parallel plates. Phil. Mag. **10**, 664—676, 1905.

**L. L. Hendren,** The rate of recombination of ions in air. Phys. Rev. **21**, 314—334, 1905.

**H. Gerdien,** Ein neuer Apparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft. Gött. Nachr. 1905, 240—251.

**H. Gerdien,** Demonstration eines Apparates zur absoluten Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 368—371, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 800—801, 1905.

**F. L. Tufts,** The relation of kathode resistance to the so-called saturation current in the discharge through gases. New York Acad. **16**, 350, 1905.

**F. L. Tufts,** The phenomena of ionisation in flame gases and vapors. Phys. Rev. **21**, 409, 1905.

**A. Smedts,** Recherches sur la polarisation produite par le passage du courant électrique dans la flamme. Bull. de Belg. 1905, 333—359.

**P. Lewis,** Die Geschwindigkeit von Ionen in den Gasen farbiger Flammen. Phys. Zeitschr. **6**, 726—728, 1905.

**P. Lewis,** Ionisation in gases from colored flames. Phys. Rev. **21**, 353 bis 366, 1905.

**E. Bloch,** Conductibilité des gas issus d'une flamme. Journ. de phys. **4**, 760—768, 1905.

**G. A. Carse,** On the opacity of aluminium foil to ions from a flame. Proc. Edinburgh Soc. **25**, 903—907, 1905.

**H. A. Wilson,** The electrical conductivity of flames. Phil. Mag. **10**, 476 bis 485, 1905.

**C. D. Child,** The conductivity of the vapor from a mercury arc. Phys. Rev. **21**, 413, 1905.

### 8. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

**J. Stark,** Der Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Phys. Zeitschr. **6**, 761—764, 1905.

**P. Ewers,** Die Spitzenentladung in ein- und zweiatomigen Gasen. Ann. Phys. **17**, 781—860, 1905.

**E. Warburg,** Über die Wirkung der Bestrahlung, den Einfluß der Temperatur auf das Verhalten der Halogene bei der Spitzenentladung; nach Versuchen von F. R. Gorton mitgeteilt. Ann. Phys. **18**, 128—139, 1905.

**V. Schaffers,** Der elektrische Wind. Phys. Zeitschr. **6**, 614—617, 1905.

**J. R. Januszkiewicz,** Zwei neue Versuche mit dem elektrischen Winde. Phys. Zeitschr. **6**, 581—582, 1905.

**Cl. A. Skinner,** Das Faradaysche Gesetz bei der Glimmentladung in Gasen. Phys. Zeitschr. **6**, 610—614, 1905.

**G. Bode,** Über Messungen des Kathodengefälles und des Potentialgradienten in Sauerstoff und den Halogenen Chlor, Brom und Jod. Phys. Zeitschr. **6**, 618—619, 1905.

**W. Matthies,** Über die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod. Phys. Zeitschr. **6**, 729—730, 1905; Ann. Phys. **18**, 473—494, 1905.

**W. Matthies,** Potentialmessungen an elektrodenlosen Röhren. Phys. Zeitschr. **6**, 690—692, 1905.

**G. G. Becknell,** The residual electromotive force of the carbon arc. Phys. Rev. **21**, 181—188, 1905.

**B. Davis,** Latest theories relating to the discharge of electricity in high vacua, and ionization of gases. New York Acad. **16**, 301—302, 1905.

**J. Malasser,** Sur la différence de potentiel sous la quelle sont produits les rayons cathodiques. C. R. **141**, 884—886, 1905.

**C. C. Trowbridge,** The duration of the afterglow accompanying the electrodeless discharge at low pressure. New Vork Acad. **16**, 350—351, 1905; Phys. Rev. **21**, 410—411, 1905.

**M. Toepler,** Beobachtungen im Grenzgebiete zwischen Spitzenstrom und Büschellichtbogen (Glimmstrom). Ann. Phys. **18**, 757—774, 1905.

**W. Holtz,** Über die Umwandlung disruptiver Entladungen in konstanten Strom. Phys. Zeitschr. **6**, 911, 1905.

**G. C. Schmidt,** Über Polarisationserscheinungen in Vakuumröhren. I. Ann. Phys. **18**, 869—903, 1905.

**H. Geiger,** Erscheinungen bei sehr starken Strömen in Entladungsröhren. Phys. Zeitschr. **6**, 913—914, 1905.

**J. Stark, T. Retschinsky u. A. Schaposchnikoff,** Untersuchungen über den Lichtbogen. Ann. Phys. **18**, 213—251, 1905.

**G. Granquist,** Zur Theorie des elektrischen Lichtbogens. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **2**, 19 S., 1905.

**H. Hoerburger,** Der elektrische Kohlelichtbogen im Vakuum. Beitrag zur Kenntnis des Lichtbogens. Diss. Greifswald 1905, 47 S.

**A. A. C. Swinton,** The transit of ions in the electric arc. Proc. Roy. Soc. **76**, 553—556, 1905.

**W. B. von Czudnochowski,** Über einige besondere Eigenschaften des eingeschlossenen Lichtbogens. Verh. d. Phys. Ges. **7**, 465—467, 1905.

**W. Voege,** Ein Beitrag zur Kenntnis der Funkenentladung in Gasen. Ann. Phys. **18**, 606—616, 1905.

**G. M. Hobbs,** The relation between P. D. and spark length for small values of the latter. Phil. Mag. **10**, 617—631, 1905.

## 4. Elektrische Strahlen.

**J. Stark,** Der Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Phys. Zeitschr. **6**, 761—764, 1905.

**W. Kaufmann,** Über die Konstitution des Elektrons. Berl. Ber. 1905, 949 bis 956.

**R. Reiger,** Über das Verhältnis $\varepsilon/\mu$ bei Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprungs. Ann. Phys. **17**, 947—959, 1905.

**A. Wehnelt,** Demonstration der parabolischen Bahn von Kathodenstrahlen im elektrostatischen Felde. Phys. Zeitschr. **6**, 609—610, 1905.

**A. Wehnelt,** Empfindlichkeitssteigerung der Braunschen Röhre durch Benutzung von Kathodenstrahlen geringer Geschwindigkeit. Phys. Zeitschr. **6**, 732—733, 1905.

**G. E. Leithäuser,** Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Becker: „Messungen an Kathodenstrahlen." Ann. Phys. **18**, 410—412, 1905.

**E. Warburg,** Über die Reflexion der Kathodenstrahlen an dünnen Metallblättchen. Nach Versuchen von S. Williams mitgeteilt. Ann. Phys. **17**, 977—985, 1905.

**W. Wien,** Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen. Wüllner-Festschrift 1905, 1—14; Ann. Phys. **18**, 991—1007, 1905.

**T. Godlewski,** On the absorption of the $\beta$- and $\gamma$-rays of actinium. Phil. Mag. **10**, 375—379, 1905.

**E. Riecke,** Über Absorptionsverhältnisse der Strahlen des Radiums und des Poloniums (nach Versuchen der Herren Retschinsky u. Wigger.) Phys. Zeitschr. **6**, 683—685, 1905.

**W. H. Bragg** and **R. Kleemann,** On the $\alpha$-particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules. Phil. Mag. **10**, 318—340, 1905.

**W. H. Bragg,** On the $\alpha$-particles of radium. Phil. Mag. **10**, 600—602, 1905.

**O. Wigger,** Zur Charakteristik der $\alpha$- und $\gamma$-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 391—433, 1905.

**H. Becquerel,** Sur quelques propriétés des rayons $\alpha$ du radium. C. R. **141**, 485—490, 1905.

**H. Becquerel,** Über einige Eigenschaften der $\alpha$-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **6**, 666—669, 1905.

**A. St. Mackenzie,** The deflexion of $\alpha$-rays from radium and polonium. Phil. Mag. **10**, 538—548, 1905.

**H. Pellat,** Action d'un champ magnétique sur les rayons de Goldstein (Kanalstrahlen). C. R. **141**, 1008—1010, 1905.

**L. W. Austin,** Positive charges carried by the canal rays. Bull. Bur. Stand. **1**, 439—441, 1905.

**J. Stark,** The spectrum of the positive rays (Kanal-Strahlen). Nat. **73**, 79, 1905.

**J. Stark,** Der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen und die Spektra der positiven Atomionen. Phys. Zeitschr. **6**, 892—897, 1905.

## 5. Die Ionen in Metallen.

**E. Riecke,** Über die Elektromechanik des Galvanismus und der Wärme. Phys. Zeitschr. **6**, 754—755, 1905; Verh. d. Phys. Ges. **7**, 263—264, 1905.

**M. Reinganum,** Das elektrochemische Äquivalent bei der Elektrizitätsleitung der Metalle. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 851—852, 1905.

**E. Lecher,** Über Thermoelektrizität. Verh. d. Phys. Ges. **7**, 331—339, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 781—785, 1905.

**H. E. Schmitz,** The thermoelectric circuit of three metals. Phil. Mag. **10** 631—642, 1905.

**C. Schoute,** Determination of the Thomson-effekt in mercury. Proc. Amsterdam **8**, 331—336, 1905.

**E. Schnorr v. Carolsfeld,** Widerstandsmessungen mit konstanten und

Wechselströmen in und außer dem Magnetfelde von Wismut- und Antimondrähten. Diss. München 1905, 45 S.

**K. Aichi** u. **T. Tanakadate,** Der Einfluß der Temperatur auf das elektrische Leitvermögen von Selen. Tokyo K. 2, 217—221, 1905.

**M. Coste,** Sur la conductibilité électrique du sélénium. C. R. **141,** 715 bis 717, 1905.

**F. Weidert,** Über den Einfluß der Belichtung auf die thermoelektrische Kraft des Selens. Ann. Phys. **18,** 811—849, 1905.

### 6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

**R. Malmström,** Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissoziation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie. Ann. Phys. **18,** 413 bis 449, 1905; Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 797—809, 1905.

**C. Hensgen,** Zur Dissoziation der Elektrolyte. Journ. prakt. Chem. **72,** 345—477, 1905.

**L. Kahlenberg,** The theory of electrolytic dissociation. Phil. Mag. **10,** 662—664, 1905.

**R. B. Denison** and **B. D. Steele,** The accurate measurement of ionic velocities. Proc. Roy. Soc. **76,** 556—557, 1905.

**M. Le Blanc,** Kann ein Element sowohl positive wie negative Ionen bilden? Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 813—818, 1905.

**J. H. Mathews,** On the relation between electrolytic conduction, spezific inductive capacity and chemical activity of certain liquids. Journ. phys. Chem. **9,** 641—681, 1905.

**B. D. Steele, D. Mac Intosh** and **E. H. Archibald,** The halogen hydrides as conducting solvents. Phil. Trans. **205,** 99—167, 1905.

**W. C. D. Whetham,** The electrical conductivity of dilute solutions of sulphuric acid. Proc. Roy. Soc. **76,** 577—583, 1905.

**H. C. Jones** and **A. P. West,** A study of the temperature coefficients of conductivity in acqueous solutions and on the effect of temperature on dissociation. Amer. Chem. Journ. **34,** 357—422, 1905.

**Zoppellari,** Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Brechungsvermögen. Untersuchungen über gelöste Nichtelektrolyte. Gazz. chim. ital. **35,** 335—368, 1905.

**Zecchini,** Elektrolytische Dissoziation und Brechungsexponent. Gazz. chim. ital. **35,** 65—86, 1905.

**T. M. Lowry,** An application to electrolytes of the hydrate theory of solutions. Journ. Chem. Soc. **88,** 686—687, 1905.

**P. Carré,** Sur la conductibilité moléculaire des éthers phosphoriques. C. R. **141,** 764—766, 1905.

**E. Baur,** Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante. Ztschr. f. Elektrochem. **11,** 936—938, 1905.

**J. W. Richards,** The electrolysis of water. Journ. Franklin Inst. **160,** 377 bis 395, 1905.

**M. Chanoz,** Recherche de la pureté des électrolytes. Fixation d'une limite supérieure au degré d'hydrolyse des dissolutions salines concentrées par

l'emploi des chaines liquides symmétriques présentant une surface fraiche de contact. C. R. **141**, 881—883, 1904.

**J. W. Walker** and **F. M. G. Johnson**, The electric conductivities of some salt solutions in acetamide. Journ. Chem. Soc. **87**, 1597—1600, 1905.

**W. R. Bousfield**, Ionengrößen in Beziehung zur Leitfähigkeit von Elektrolyten. Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 257—313, 1905.

**J. W. Mac Bain**, Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen. Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 961—963, 1905.

**M. von Smoluchowski**, Zur Theorie der elektrischen Kataphorese und der Oberflächenleitung. Phys. Zeitschr. **6**, 529—531, 1905.

**D. A. Kreider**, Ein Jod-Titrier-Voltameter. Phys. Zeitschr. **6**, 582—588, 1905.

**K. E. Guthe**, The silver coulometer. Bull. Bur. of Standards **1**, 349—364, 1905.

**G. Gallo**, Elektrochemisches Äquivalent des Tellurs. Gazz. chim. ital. **35**, 245—277, 1905.

### 7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

**R. Mewes**, Einige Bemerkungen über den zweiten Hauptsatz mit besonderer Berücksichtigung seiner Beziehungen zur Theorie der Elektrolyse. Elektrochem. Zeitschr. **12**, 74—78, 115—119, 1905.

**R. Luther**, Über die Zählung der Elektrodenpotentiale. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 777—780, 1905.

**F. Krüger**, Über die Zählung der Elektrodenpotentiale. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 780—787, 1905.

**H. M. Goodwin** and **R. B. Losman**, On Billitzers method for determining absolute potential differences. Phys. Rev. **21**, 129—146, 1905.

**W. Nernst** u. **E. S. Merriam**, Zur Theorie des Reststromes. (Nach Versuchen von Herrn Merriam). Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 235—244, 1905.

**Ph. G. Gundry**, Über die mittlere Spannung von Elektroden unter der Wirkung von Wechselströmen. Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 177—212, 1905.

**J. F. Spencer**, Über die elektromotorische Wirksamkeit verdünnter Amalgame. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 681—684, 1905.

**L. Marino**, Elektromotorisches Verhalten des Molybdäns; Analogien mit Chrom. Gazz. chim. ital. **35**, 193—224, 1905.

**A. Mazzucchelli**, Electrolytic potential of chromous salts. Journ. Chem. Soc. **88**, 570, 1905.

**R. Thöldte**, Die Bestimmung der galvanischen Polarisation während des Schlusses des Stromes. Ann. Phys. **18**, 1061—1069, 1905.

**K. Herrmann**, Ergänzungen zur Arbeit des Herrn Greinacher: „Über die Ursache des Voltaeffektes." Verh. d. Phys. Ges. **7**, 443—446, 1905.

**M. Chanoz**, Sur le phénomène électrique créé dans les chaînes liquides symmétriques pour les concentrations, par la formation d'une surface fraiche de contact. C. R. **141**, 759—761, 1905.

**F. E. Smith,** Herstellung des Cadmium-Normalelementes. The El. Engin. **36**, 275—277, 1905.

**H. S. Carhart** and **G. W. Patterson,** The absolute value of the E. M. F. of the Clark and the Weston cells. Journ. Inst. El. Engin. **34**, 185 bis 189, 1905.

**G. A. Hulett,** Standard cell of low voltage. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **7**, 333—339, 1905.

**K. Elbs,** Über Nichtbleiakkumulatoren. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 734 bis 735, 1905.

**Gräfenberg,** Über Nichtbleiakkumulatoren. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 736—739, 1905.

**J. Zedner,** Über die chemische Zusammensetzung der Nickeloxyd-Elektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 809 bis 813, 1905.

**F. Haber** u. **A. Moser,** Das Generatorgas und das Kohlenelement. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 593—609, 1905.

**C. Rammelsberg,** Zur Regeneration des Kupferoxydelementes. Zentralbl. f. Akk. **6**, 249, 1905.

**C. Coffetti** u. **Foerster,** Über die zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus ihren Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale. Chem. Ber. **38**, 2934—2944, 1905.

**J. Königsberger** u. **W. J. Müller,** Über die Größe der kleinsten optisch und elektromotorisch wirksamen Schicht von Bleisuperoxyd. Phys. Zeitschr. **6**, 847—849, 1905.

**A. Schmauß,** Über den Vorgang der Abscheidung eines Kolloides im elektrischen Strome. Ann. Phys. **18**, 628—633, 1905.

## II. Optik der Elektronen.

### 8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

**W. Wien,** Über Elektronen. Naturw. Rundsch. **20**, 545—549, 557—561, 1905; Verh. D. Phys. Ges. **7**, 259—262, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 806 bis 807, 1905.

**A. Sommerfeld,** Zur Elektronentheorie. III. Über Lichtgeschwindigkeits- und Überlichtgeschwindigkeits-Elektronen. Gött. Nachr. 1905, 201 bis 235.

**W. Kaufmann,** Über die Konstitution des Elektrons. Berl. Ber. 1905, 949 bis 956.

**H. v. Mangoldt,** Über eine Lücke der Elektronentheorie. Wüllner-Festschrift 1905, 23—27.

**A. H. Bucherer,** Das deformierte Elektron und die Theorie des Elektromagnetismus. Phys. Zeitschr. **6**, 833—834, 1905.

**M. Brillouin,** Inertie des électrons. C. R. **141**, 942—945, 1905.

**J. D. van der Waals jr.,** Remarks concerning the dynamics of the electron. Proc. Amsterdam **8**, 477—488, 1905.

V. **Bjerknes,** Sur la formation des tourbillons dans uns fluide sans frottement avec une appilication à l'analogie des phénomènes hydrodynamiques et électrostatiques. Arch. de Genève **20**, 268—284, 1905.

R. **Gans,** Zur Elektrodynamik in bewegten Medien. II. Ann. Phys. **18**, 172—186, 1905.

A. **Einstein,** Zur Elektrodynamik bewegter Körper. Ann. Phys. **17**, 891 bis 921, 1905.

H. **Pender,** Magnetic effect of moving charges. Intern. El. Congr. **1**, 443 bis 457, 1904.

E. W. **Morley** and D. C. **Miller,** Report of an experiment to detect the Fitzgerald-Lorentz effect. Proc. Am. Acad. **41**, 319—327, 1905.

D. B. **Brace,** The aether „drift" and rotatory polarisation. Phil. Mag. **10**, 401—407, 1905.

D. B. **Brace,** A repetition of Fizeaus experiment on the change produced by the earth's motion on the rotation of a refracted ray. Phil. Mag. **10**, 591—599, 1905.

A. **Einstein,** Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig? Ann. Phys. **18**, 639—641, 1905.

R. **Gans,** Gravitation und Elektromagnetismus. Phys. Zeitschr. **6**, 803 bis 805, 1905.

P. **Langevin,** Sur la théorie du magnétisme. Journ. de phys. **4**, 678—693, 1905.

**Lord Kelvin,** Plan of an atom to be capable of storing an electrion with enormous energy for radioactivity. Phil. Mag. **10**, 695—698, 1905.

## 9. Dielektrizität und Magnetismus.

A. **Occhialini,** Die Dielektrizitätskonstante der Luft in ihrer Beziehung zu ihrer Dichte. Phys. Zeitschr. **6**, 669—672, 1905.

F. **Beaulard,** Sur le pouvoir inducteur spécifique de la benzine et de l'eau. C. R. **141**, 656—658, 1905.

J. H. **Mathews,** On the relation between electrolytic conduction, specific inductive capacity and chemical activity of certain liquids (with a bibliography of dielectric constants). Journ. phys. chem. **9**, 641—681, 1905.

G. **Ercolini,** L'elettrostrizione del caucciù. N. Cim. **10**, 185—191, 1905.

L. T. **More,** Electrostriction. Intern. El. Congr. **1**, 423—437, 1904.

P. **Weiß,** Über den Ferromagnetismus der Kristalle. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 325—330, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 779—781, 1905.

L. T. **More,** On dielectric strain along the lines of force. Phil. Mag. **10**, 676-695, 1905.

P. **Langevin,** Sur la théorie du magnétisme. Journ. de phys. **4**, 678 bis 693, 1905.

O. **Wylach,** Untersuchungen über die Magnetisierungszahlen von Eisen- und Mangansalzen. Diss. Münster 1905, 30 S.

J. **Russell,** Note on some of the magnetic properties of demagnetised and annealed iron. Proc. Edinburgh Soc. **25**, 849—852, 1905.

**T. Baker,** Magnetic properties of alloys of iron and silicon. Journ. Inst. El. Engin. **34**, 498—507, 1905.

**P. Weiß,** Les propriétés magnétiques de pyrrhotine. Arch. de Genève **19**, 537—558; **20**, 213—230, 1905; Journ. de phys. **4**, 469—508, 829—846, 1905.

**P. Weiß** et **J. Kunz,** Les variations thermiques de l'aimantation de la pyrrhotine. Arch. de Genève **20**, 621—649, 1905; Journ. de phys. **4**, 847—873, 1905.

**O. Scarpa,** Determinazione della suscettivita magnetica dell' aqua. N. Cim. **10**, 155—185, 1905.

**R. H. Weber,** Permeabilitätsmessungen an Stahlkugeln. Ann. Phys. **18**, 395—405, 1905.

**K. Honda** and **S. Shimizu,** On the magnetization and the magnetic change of length in ferromagnetic metals and alloys at temperatures ranging from —186° C to +1200° C. Phil. Mag. **10**, 548—574, 1905.

**E. H. Wolf,** Versuche über das Verhalten permanenter Stahlmagnete bei Drillung. Diss. Straßburg 1904, 35 S.

**K. Honda** u. **T. Terada,** Über die Veränderung der Elastizitätskonstanten durch Magnetisierung. Phys. Zeitschr. **6**, 622—628, 1905.

**B. V. Hill,** Note on the irreversibility of the Heusler alloys. Phys. Rev. **21**, 335—342, 1905.

**E. Wedekind,** Magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 850—851, 1905.

**Fr. Rücker,** Beiträge zur Kenntnis der stetigen und stufenweisen Magnetisierung. Diss. Halle 1905, 106 S.

**H. Delere,** Über die Wärmeentwicklung bei zyklischer Magnetisierung von Eisenkernen. Diss. Münster 1905, 51 S.

## 10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

**Lord Kelvin,** On the statistical kinetic equilibrium of ether in ponderable matter, at any temperature. Phil. Mag. **10**, 285—290, 1905.

**J. H. Jeans,** On the laws of radiation. Proc. Roy. Soc. **76**, 545—552, 1905.

**H. A. Lorentz,** On the radiation of heat in a system of bodies having a uniform temperature. Proc. Amsterdam **8**, 401—421, 1905.

**E. Aschkinaß,** Die Wärmestrahlung der Metalle. Ann. Phys. **17**, 960—976, 1905.

**E. Aschkinaß,** Elektrooptische Eigenschaften der Kohle. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 350—351, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 792—793, 1905.

**E. Aschkinaß,** Elektrische Leitfähigkeit und Reflexionsvermögen der Kohle. Ann. Phys. **18**, 373—386, 1905.

**E. L. Nichols,** On the distribution of energy in the visible spectrum. Phys. Rev. **21**, 147—165, 1905.

**W. Wedding,** Über den Wirkungsgrad und die praktische Bedeutung der gebräuchlichsten Lichtquellen. Schillings Journ. f. Gasbel. 1905, 94 S.

**H. Rubens,** Das Emissionsspektrum des Auerstrumpfes. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 346—349, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 790—792, 1905.

**M. P. Rudzki,** Bemerkung zu E. Pringsheims Beweis des Kirchhoffschen Satzes. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 217—218, 1905.

**E. Pringsheim,** Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn M. P. Rudzki. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 281, 1905.

**J. Violle,** Secondary standards of light. Int. El. Cong. **1**, 357—364, 1904.

**O. Tumlirz,** Ein Apparat zur absoluten Messung der Wärmestrahlung. Eders Jahrb. **19**, 98—103, 1905.

**A. D. Denning,** A simple method of determining the radiation constant: suitable for a laboratory experiment. Proc. Phys. Soc. London **19**, 670 bis 680, 1905.

**K. Schaum,** Über die Definition des Wirkungsgrades einer Lichtquelle und über das minimale Lichtäquivalent. Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 389 bis 399, 1904.

**E. Ch. C. Baly** and **J. N. Collie,** The ultraviolet absorption spectra of aromatic compounds. I. Benzene and certain mono-substituted derivatives. Journ. Chem. Soc. **87**, 1332—1346, 1905.

**E. Ch. C. Baly** and **E. K. Ewbank,** The ultraviolet absorption spectra o aromatic compounds. II. The phenols. Journ. Chem. Soc. **87**, 1347 bis 1355, 1905.

**E. Ch. C. Baly** and **E. K. Ewbank,** The ultraviolet absorption spectra of aromatic compounds. III. Di-substituted derivatives of benzene. Journ. Chem. Soc. **87**, 1355—1360, 1905.

**A. v. Hübl,** Das Absorptions- und Sensibilisierungsspektrum der Cyanine. Eders Jahrb. **19**, 183—190, 1905.

**J. C. M. Garnett,** Colours in metal glasses, in metallic films and in metallic solutions. II. Phil. Trans. **205**, 237—288, 1905.

**H. Siedentopf,** Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 268—286, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 855—866, 1905.

**E. Wiedemann,** Absorption spectra of ultraviolet rays by vapours and liquids. Nat. **73**, 101, 1905.

**Ch. Dhéré,** Spectres d'absorption ultra-violets des purines. C. R. **141**, 719 bis 721, 1905.

**W. N. Hartley,** On the absorption spectrum of benzene in the ultraviolet region. Nat. **72**, 557—558, 1905.

**Lord Rayleigh,** The origin of the prismatic colours. Phil. Mag. **10**, 401 bis 407, 1905.

**J. Larmor,** On the constitution of natural radiation. Phil. Mag. **10**, 574 bis 584, 1905.

**J. S. Ames,** An elementary discussion of the action of a prism on white light. Astrophys. Journ. **22**, 76—83, 1905.

**M. Laue,** Die Fortpflanzung der Strahlung in dispergierenden und absorbierenden Medien. Ann. Phys. **18**, 523—566, 1905.

**W. Voigt,** Bemerkung zur Theorie der konischen Refraktion. Phys. Zeitschr. **6**, 672—673, 1905.

**W. Voigt,** Nochmals die Theorie der konischen Refraktion. Phys. Zeitschr. **6**, 818—820, 1905.

**W. Voigt,** Theoretisches und Experimentelles zur Aufklärung des optischen Verhaltens aktiver Kristalle. Ann. Phys. **18**, 645—694, 1905.

**V. H. Veley** and **J. J. Manley,** The refractive indices of sulphuric acid at different concentrations. Proc. Roy. Soc. **76**, 469—487, 1905.

**J. F. Homfray,** Molecular refractions of some liquid mixtures of constant boiling point. Journ. Chem. Soc. **87**, 1430—1443, 1905.

**J. F. Homfray,** Molecular refractions of dimethylpyrone and its allies and the quadrivalency of oxygen. Journ. Chem. Soc. **87**, 1443—1461, 1905.

**V. F. Heß,** Über das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der beim Mischen eintretenden Volumänderung. Wien. Ber. **114**, 1231—1251, 1905.

**Ch. Moureu,** Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acetylénique. C. R. **141**, 892—895, 1905.

**Zoppellari,** Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Brechungsvermögen. Untersuchung über gelöste Nichtelektrolyte. Gazz. chim. ital. **35**, 335—368, 1905.

**Zecchini,** Elektrolytische Dissoziation und Brechungsexponent. Gazz. chim. ital. **35**, 65—86, 1905.

**O. Lehmann,** Näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Kristalle. Ann. Phys. **18**, 796—807, 1905.

**O. Lehmann,** Drehung der Polarisationsebene und Absorptionsrichtung bei flüssigen Kristallen. Ann. Phys. **18**, 808—810, 1905.

**R. Sissingh,** Derivation of the fundamental equations of metallic reflections from Cauchy's theory. Proc. Amsterdam **8**, 486—489, 1905.

**C. Zakrzewski** et **C. Kraft,** Sur les directions principales dans les liquides birefringents par effet du mouvement. Krak. Anz. 1905, 506—520.

**V. Biernacki,** Eine einfache Methode die Doppelbrechung des Lichtes in bewegten Flüssigkeiten zu demonstrieren. Phys. Zeitschr. **6**, 730—732, 1905.

**L. Natanson,** Sur une particularité de la double réfraction accidentelle dans les liquides. II. Journ. de phys. **4**, 768—770, 1905.

**H. Großmann** u. **H. Pötter,** Über den Einfluß der Konzentration und der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbindungen. Chem. Ber. **38**, 3874—3891, 1905.

**A. Piutti** e **G. Magli,** Influenza della temperatura e della concentrazione sul potere rotatorio delle soluzioni acquose di alcuni aspartati monoalcolici. Rend. di Napoli **11**, 325, 1905.

**L. Wienecke,** Einfluß der Temperatur und Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. Diss. Münster 1905, 48 S.

## 11. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

**H. Kauffmann,** Fluoreszenz und chemische Konstitution. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 375—376, 1905.

**J. Guinchant,** Die Erscheinungen der Lumineszenz und ihre Ursachen. Rev. gén. d. Sc. **16,** 683—694, 1905.

**C. Camichel,** Fluorescence. Journ. de phys. **4,** 873—884, 1905.

**M. Trautz** u. **P. Schorigin,** Über Chemilumineszenz. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3,** 121—130, 1905.

**P. Schuhknecht,** Untersuchungen über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Diss. Leipzig 1905, 39 S.

**A. Pochettino,** Ulteriori ricerche sulla luminescenza catodica nei cristalli. Rend. Lincei **14,** 220—228, 1905.

**A. Kalähne,** Über die Strahlung des Chininsulfates. Ann. Phys. **18,** 450 bis 472, 1905.

**A. Kalähne,** Einige Eigenschaften der Strahlung des Chininsulfates. Verh. D. Phys. Ges. **7,** 322—324, 1905; Phys. Zeitschr. **6,** 778—779, 1905.

**P. Schorigin,** Die Lichterscheinungen während der Kristallisation und die temporäre Triboluminеszenz. Diss. Freiburg i. B. 1905, 60 S.

**G. T. Morgan,** Tribo-luminescence in the acridine series. Chem. News **92,** 219, 4905.

**C. S. St. Webster,** Note on tribo-luminescence. Chem. News **92,** 185, 1905.

**G. F. Kunz** and **Ch. Baskerville,** Phosphorescence in diamonds produced by pitchblende. New York Acad. **16,** 300—301, 1905.

**W. G. Levison,** Note on a tribophosphorescence and the duration spectrum of tribophosphorescent light. New York Acad. **16,** 330—332, 1905.

**W. Crookes,** On some phosphorescence spectra, indicating the existence of new elements. Chem. News **92,** 273—274, 1905.

**E. L. Nichols** and **E. Merritt,** The decay of phosphorescence. Phys. Rev. **21,** 411—413, 1905.

**E. L. Nichols** and **E. Merritt,** Studies in luminescence. V. The luminescence of Sidot-Blende. Phys. Rev. **21,** 247—259, 1905.

**G. Urbain,** Sur le victorium et la phosphorescence ultraviolette. C. R. **141,** 954—958, 1905.

**F. Streintz,** Über Metallstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **7,** 292—299, 1905; Phys. Zeitschr. **6,** 764—768, 1905.

**F. Streintz** u. **Strohschneider,** Versuche über Metallstrahlung. I. Ann. Phys. **18,** 198—205, 1905.

**P. Czermak,** Wirkung verschiedener Substanzen auf photographische Platten. Eders Jahrb. **19,** 41—48, 1905.

**W. J. Russel,** Action of wood on a photographic plate. Nat. **73,** 152, 1905.

**J. J. T. Chabot,** Neue Strahlen oder eine neue Emanation. IV. Phys. Zeitschr. **6,** 619—620, 1905.

**R. Blondlot,** Die photographische Wirkung der *N*-Strahlen. Rev. gén. d. Sc. **16,** 727—728, 1905.

## 12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

**J. Stark,** Der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen und die Spektra der positiven Atomionen. Phys. Zeitschr. **6,** 892—897, 1905.

**Lord Rayleigh,** On the influence of collisions and of the motion of molecules in the line of light, upon the constitution of a spectrum line. Proc. Roy. Soc. **76**, 440—444, 1905.

**R. W. Wood,** The fluorescence of sodium vapour and the resonance radiation of electrons. Phil. Mag. **10**, 513—525, 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 903 bis 910, 1905.

**R. W. Wood,** The magneto-optics of sodium vapour and the rotatory dispersion formula. Phil. Mag. **10**, 408—427, 1905.

**N. A. Kent,** Variability of wave-lenght in the lines of spark spectra. Astrophys. Journ. **22**, 182—198, 1905.

**H. Crew** and **B. J. Spence,** Variation of arc spectra with phase of the current producing them. Astrophys. Journ. **22**, 199—2003, 1905.

**W. J. Humphreys,** The effect of a pressure of 37 atmospheres on certain lines of the arc spektrum of iron. Astrophys. Journ. **22**, 217—219, 1905.

**W. J. Humphreys,** Reversal of bands. Astrophys. Journ. **22**, 220—221, 1905.

**B. Walter** u. **R. Pohl,** Über das Eigenlicht des Radiumbromids. Ann. Phys. **18**, 406—409, 1905.

**R. Pohl,** Über das Eigenlicht des Radiumbromids. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 458—464, 1905.

**William Huggins** and **Lady Huggins,** On the spectrum of the spontaneous luminous radiation of radium. III. Radiation in hydrogen. Proc. Roy. Soc. **76**, 488—492, 1905; Astrophys. Journ. **22**, 204—208, 1905.

**P. G. Nutting,** The relative intensities of metal and gas spectra from electrically conducting gases. Bull. Bur. of Stand. **1**, 399—416, 1905.

**F. Sanford,** On the wave-length of the radiation given off in an alternating condenser field. Phys. Rev. **21**, 343—345, 1905.

**C. C. Trowbrige,** The duration of the afterglow accompanying the electrodeless discharge at low pressure. New York Acad. **16**, 350—351, 1905.

**H. M. Reese,** On the enhanced series of titanium, iron and nickel. Astrophys. Journ. **22**, 222—223, 1905.

**J. Steinhausen,** Enhanced lines. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 45—58, 1905.

**F. Himstedt** u. **G. Meyer,** Spektralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkristallen. Phys. Zeitschr. **6**, 688—689, 1905.

**L. Magri,** Der Brechungsindex der Luft in seiner Beziehung zu ihrer Dichte. Phys. Zeitschr. **6**, 629—632, 1905.

**W. N. Hartley,** The absorption spectrum and fluorescence of mercury. Proc. Roy. Soc. **76**, 428—430, 1905.

**W. W. Strong,** On the magnesium spark. Astrophys. Journ. **22**, 119 bis 122, 1905.

**P. G. Nutting,** The spectra of alloys. Astrophys. Journ. **22**, 131—137, 1905.

**E. B. Trost** and **J. A. Brown,** Wave-lengths of certain silicon lines. Astrophys. Journ. **22**, 157—160, 1905.

**E. Gehrcke** u. **O. v. Baeyer,** Über die Trabanten der Quecksilberlinien. Berl. Ber. 1905, 1037—1042.

**A. Hagenbach,** Über Bandenspektren. Wüllner-Festschrift 1905, 128—146.

**E. B. R. Prideaux,** On the refractive index of gaseous fluorine. Phil. Trans. **205,** 319—331, 1905.

**C. Cuthbertson** and **E. B. R. Prideaux,** On the refractive index of gaseous fluorine. Proc. Roy. Soc. **76,** 426—427, 1905.

**W. Friederichs,** Über Absorptionsspektra von Dämpfen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3,** 154—164, 1905.

### 13. Röntgenstrahlen.

**W. Seitz,** Über eine neue Art sehr weicher Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **6,** 756—758, 1905; Verh. D. Phys. Ges. **7,** 265—266, 1905.

**A. Wehnelt** u. **W. Trenkle,** Die Erzeugung sehr weicher Röntgenstrahlen. Erlanger Ber. **37,** 312—315, 1905.

**E. Marx,** Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **6,** 768—778, 1905; Verh. D. Phys. Ges. **7,** 302—321, 1905.

**E. Marx,** Prinzip einer Demonstrationsmethode der Messung der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **6,** 834—835, 1905.

**K. Hahn,** Über die ladende Wirkung der Röntgenstrahlen. Ann. Phys. **18,** 140—171, 1905.

**W. Wien,** Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen. Wüllner-Festschrift 1905, 1—14. Ann. Phys. **18,** 991—1007, 1905.

**B. Walter,** Über die Messung der Intensität von Röntgenstrahlen. Verh. I. Röntgenkongr. Berlin 1905, 7 S.

**O. Wigger,** Zur Charakteristik der $\alpha$- und $\gamma$-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2,** 391—433, 1905.

## III. Chemische Elektronik.

### 14. Atom- und Valenzlehre.

**J. Traube,** On the space occupied by atoms: The theories of Th. W. Richards and J. Traube. Phil. Mag. **10,** 340—352, 1905.

**G. Martin,** The chemical conditions of elements. Chem. News **92,** 224 bis 225, 1905.

**G. Martin,** On the condition which determines the chemical similarity of elements and radicles. Journ. phys. chem. **9,** 562—572, 1905.

**J. de Boissoudy,** Die einatomigen Gase, das Quecksilber, Thallium, Blei und Gold im periodischen System der Elemente. Rev. gén. des Sc. **16,** 728—734, 1905.

**W. Kauffmann,** Fluoreszenz und chemische Konstitution. Verh. D. Phys. Ges. **7,** 375—376, 1905.

**H. B. Dixon** and **E. C. Edgar,** The atomic weight of chlorine; an attempt to determine the equivalent of chlorine by direct burning with hydrogen. Phil. Trans. **205,** 169—200, 1905.

**T. W. Richards** and **R. C. Wells,** Revision of atomic weights of sodium and chlorine. Journ. Am. Soc. **27**, 459—529, 1905; Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 56—135, 1905.

**Th. W. Richards,** Revision des Atomgewichtes von Strontium. II. Die Analyse von Strontiumchlorid. Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 145 bis 150, 1905.

**J. Meyer,** Das Atomgewicht des Siliziums. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 45—55, 1905.

**A. Gutbier,** Über das Atomgewicht des Wismuts. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 831, 1905.

**A Gutbier,** Atomgewicht des Tellurs. II. Lieb. Ann. **342**, 266—282, 1905.

**Ph. A. Guye** et **Ch. Davila,** Densité de l'oxyde azotique; poids atomique de l'azote. C. R. **141**, 826—828, 1905.

**H. C. Jones,** The atomic weight of radium and the periodic system. Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 467—471, 1905.

**Ch. L. Parsons,** Atomic weights of carbon and glucinum. Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 1204—1206, 1905.

**O. Brill,** Über Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 464—476, 1905.

**Ch. L. Parsons,** Atomgewicht von Kohlenstoff und Beryllium. Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 1204—1206, 1905.

**R. Wh. Grey,** The atomic weight of nitrogen. Journ. Chem. Soc. **87**, 1601 bis 1620, 1905.

**J. Deutsch,** Essai sur une nouvelle méthode pour la détermination du poids atomique du chlore. Genève 1905, 105 p.

**Ph. A. Guye** et **St. Bogdan,** Détermination du poids atomique de l'azote: analyse gravimétrique du protoxyde d'azote. Journ. chim. phys. **3**, 537 bis 561, 1905.

**Ph. A. Guye,** Nouvelles recherches sur le poids atomique de l'azote. Arch. de Genève **20**, 231—257, 1905.

**A. Jaquerod** et **St. Bogdan,** Détermination du poids atomique de l'azote par l'analyse en volume du protoxyde d'azote. Journ. chim. phys. **3**, 562—582, 1905.

## 15. Katalyse.

**M. Bodenstein** u. **F. Ohlmer,** Heterogene katalytische Reaktionen. III. Katalyse des Kohlenoxydknallgases durch Kieselsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 166—176, 1905.

**G. Senter,** Berichtigung zu der Abhandlung: Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion. Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 604, 1905.

**R. Kremann,** Über zwei Fälle von Katalyse, die sich der Eulerschen Theorie unterordnen. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 767—768, 1905.

**V. Henri,** Gesetze der Enzymwirkung und heterogene Katalyse. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 790—794, 1905.

### 16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

**F. Foerster** u. **G. Coffetti,** Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen. Gazz. chim. ital. **35**, 278—289, 1905.

**M. G. Levi** e **M. Voghera,** Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti. Rend. Lincei **14**, 433—443, 1905.

**F. Goldschmidt,** Über den anodischen Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 769, 1905.

**O. Jakowkina,** Kobaltisalze als kathodische Depolarisatoren. Diss. Gießen 1904, 32 S.

**E. Müller** u. **A. Scheller,** Über die durch Fluor-, Chlor- und Bromionen bewirkte normale anodische Polarisation. Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 112—128, 1905.

**E. Müller** u. **M. Soller,** Die Rolle des Bleisuperoxyds als Anode bei der elektrolytischen Oxydation des Chromsulfats zu Chromsäure. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 863—872, 1905.

**E. Müller** u. **F. Spitzer,** Über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und ihre Abhängigkeit vom Anodenmaterial. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 917—931, 1905.

**E. Müller** u. **R. Nowakowski,** Über das kathodische Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur. II. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 931—936, 1905.

**G. Hostelet,** Beitrag zum experimentellen Studium der drei Teile eines Elektrolyseurs und ihrer gegenseitigen Beziehungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 889—904, 1904.

**Ch. P. Flora,** Additional notes upon the estimation of cadmium by means of the rotating cathode, and summary. Sill. Journ. **20**, 454—555, 1905.

**Ch. P. Flora,** The estimation of cadmium as the oxide. Sill. Journ. **20**, 456—458, 1905.

**Ch. B. Jacobs,** Deposition of alloys from mixed solutions. Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 972—976, 1905.

**M. Le Blanc,** Elektrolyse mit Wechselstrom. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 705—708, 1905.

**E. Wilson,** Alternate current electrolysis. Chem. News **92**, 198—200, 1905.

**K. Schick,** Elektrolyse mit Wechselstrom. Diss. Karlsruhe 1904, 67 S.

**Th. Groß,** Über die Einwirkung von Wechselströmen auf die Elektroden. Elektrochem. Zeitschr. **12**, 177—178, 1905.

**R. Ruer,** Über die elektrolytische Auflösung von Platin. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 661—681, 1905.

**Haber,** Kathodenzerstäubung. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 660, 827—828, 1905.

**E. Müller,** Kathodenzerstäubung. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 701—702, 1905.

**W. J. Müller,** Zur Theorie der Passivität der Metalle. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 823—824, 1905.

**C. Fredenhagen,** Einige Bemerkungen zur Passivitätsfrage. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 857—860, 1905.

**M. G. Levi,** Sulla passività del nichel. Gazz. chim. ital. **35**, 391, 1905.

## 17. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

**Cl. Skinner,** The evolution of nitrogen from the cathode and its absorption by the anode in gases. Phys. Rev. **21,** 169—180, 1905.

**J. Brode,** Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 752—754, 1905.

**O. Scheuer,** Versuche über die Darstellung von Oxyden des Stickstoffs durch Hochspannungsentladungen in Luft. Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 565—581, 1905.

**E. Warburg,** Bemerkungen über die chemische Wirkung der stillen Entladung. Verh. D. Phys. Ges. **7,** 291, 1905.

**Kausch,** Neue Apparate zur Erzeugung von Ozon. Elektrochem. Zeitschr. **12,** 178—180, 1905.

**J. N. Collie,** Syntheses by means of the silent electric discharge. Journ. Chem. Soc. **87,** 1540—1548, 1905.

**J. J. Thomson,** The rate of recombination and the size of gaseous ions. Proc. Cambr. Soc. **13,** 170—173, 1905.

**L. Hendren,** The rate of recombination of the ions in air. Phys. Rev. **21,** 314—334, 1905.

**C. Barus,** Relations of ions and nuclei in dust-free air. Sill. Journ. **20,** 448—453, 1905.

**C. Barus,** On groups of efficient nuclei in dust-free air. Sill. Journ. **20,** 297—300, 1905.

**K. Schaum,** Radioaktive Substanzen und Dampfstrahlphänomen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3,** 239—241, 1905.

## 18. Chemische Wirkungen des Lichtes.

**F. Fischer** u. **F. Braehmer,** Über die Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht. I. Phys. Zeitschr. **6,** 576—579, 1905.

**R. Luther** u. **F. Weigert,** Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. II. Anthracen und Dianthracen. Zeitschr. f. phys. Chem. **53,** 385—427, 1905.

**F. Weigert,** Über umkehrbare photochemische Reaktionen. Eders Jahrb. **19,** 78—82, 1905.

**A. Slator,** Eine Untersuchungsmethode für Lichtreaktionen in homogenen Systemen. Eders Jahrb. **19,** 12—13, 1905.

**R. Luther,** Aufgaben der Photochemie. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3,** 257 bis 272, 1905.

**St. Opolski,** Über den Einfluß des Lichtes und der Wärme auf die Chlorierung und Bromierung der Thiophenhomologe. II. Krak. Anz. 1905, 548—557.

**A. Benrath,** Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnenlicht. Journ. prakt. Chem. **72,** 220—227, 1905.

**G. Ciamician** e **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. Chem. Ber. **38,** 3813—3824, 1905.

**F. Ciamician** e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. VIII. Rend. Lincei **14**, 375—384, 1905.

**G. Ciamician** e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. III. Mem. di Bologna **1**, 27—45, 1904.

**A. Guébhard,** Dé l'importance du rôle de l'irradiation en spectrographie. C. R. **141**, 462—464, 1905.

**A. Guébhard,** Recherches sur l'irradiation. C. R. **141**, 420—422, 1905.

**A. Guébhard,** Verifications expérimentales de la forme ondulatoire de la fonction photographique. C. R. **141**, 559—562, 636, 1905.

**Lüppo-Cramer,** Weitere Untersuchungen zur Photochemie des Jodsilbers. Eders Jahrb. **19**, 62—65, 1905.

**J. M. Eder,** Die photochemische Zersetzung des Jodsilbers als umkehrbarer Prozeß. Eders Jahrb. **19**, 88—89, 1905.

**L. Baekeland,** Photoregression oder das Verschwinden des latenten Bildes. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 58—67, 1905.

**J. M. Eder,** Über die Natur des latenten Lichtbildes. Wien. Ber. **114**, 1159—1193, 1905.

**L. H. Winn,** Properties of photographique plates exposed to light. Nat. **72**, 485, 1905.

**J. Precht** u. **F. Stenger,** Über die chemische Farbenhelligkeit des Tageslichtes. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 27—35, 1905.

**J. Precht** u. **F. Stenger,** Photochemische Farbenhelligkeit des Tageslichtes. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 36—39, 1905.

**A. L. Lumière** et **A. Seyewètz,** Sur la composition de la gélatine imprégnée de bichromate de potassium insolubilisée par la lumière et sur la théorie de cette insolubilisation. Bull. soc. chim. **33**, 1032—1040, 1905.

**A. Lumière** et **A. Seyewètz,** Sur la composition de la gélatine insolubilisée par la lumière en présence de l'acide chromique et des principaux bichromates métalliques. Bull. soc. chim. **33**, 1040—1042, 1905.

**H. Lehmann,** Das Problem der Mischfarbenphotographie mittels stehender Lichtwellen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 165—172, 1905.

## IV. Radioaktivität.

### 19. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie, Apparate.

**Haselbach,** Die Radioelemente und die Stoffhypothese. Klagenfurt, F. v. Kleinmayr, 1905, 25 S.

**Lord Kelvin,** Plan of an atom to be capable of storing an electrion with enormous energy for radioactivity. Phil. Mag. **10**, 695—698, 1905.

**H. Nagaoka,** Notes on radioactivity. Proc. Tokyo Phys.-Math. Soc. **2**, 423 his 432, 1905.

**H. N. Mac Coy,** Radioaktivität als eine atomistische Eigenschaft. Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 391—403, 1905.

**D. Murray,** Atomic disintegration and the distribution of the elements. Nat. **73**, 125, 1905.

**F. Soddy,** Atomic disintegration and the distribution of elements. Nat. **73**, 151—152, 1905.

**N. R. Campbell,** Atomic disintegration and the distribution of elements. Nat. **73**, 152, 1905.

**G. Martin,** Atomic disintegration and the distribution of elements. Nat. **73**, 152, 1905.

**N. R. Campbell**, Die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 434—462, 1905.

**W. H. Martindale,** Weitere Bemerkungen über Radioaktivität. Pharm. Journ. **21**, 149—152, 1905.

**R. J. Strutt,** Radioactivity of ordinary matter in connection with the earth's internal heat. Nat. **73**, 173, 1905.

**W. Makower,** On the method of transmission of the excited activity of radium to the cathode. Phil. Mag. **10**, 526—532, 1905.

**W. Makower,** Über die Methode der Übertragung der „erregten Aktivität“ von Radium auf die Kathode. Phys. Zeitschr. **6**, 915—918, 1905.

**W. H. Jackson,** Note on a paper by W. Makower entitled, on the method of transmission of the excited activity of radium to the cathode. Phil. Mag. **10**, 532—537, 1905.

**H. Sieveking,** Über einen neuen Apparat zur Bestimmung der Radioaktivität der Thermalquellen. Phys. Zeitschr. **6**, 700—703, 1905.

**H. W. Schmidt,** Über eine einfache Methode zur Messung des Emanationsgehalts von Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **6**, 561—566, 1905. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 300—301, 1905.

## 20. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

**K. Ångström,** Beiträge zur Kenntnis der Wärmeabgabe des Radiums. II. Phys. Zeitschr. **6**, 685—688, 1905.

**O. Wigger,** Zur Charakteristik der $\alpha$- und $\gamma$-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 391—433, 1905.

**G. B. Pegram** and **H. Webb,** Energy liberated by thorium. New York Acad. **16**, 329, 1905.

**H. Becquerel,** Über einige Eigenschaften der $\alpha$-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **6**, 666—669, 1905.

**W. H. Bragg** and **R. Kleeman,** On the $\alpha$-particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules. Phil. Mag. **10**, 318—340, 1905.

**W. H. Bragg,** On the $\alpha$-particles of radium. Phil. Mag. **10**, 600—602, 1905.

**A. St. Mackenzie,** The deflexion of $\alpha$-rays from radium and polonium. Phil. Mag. **10**, 538—548, 1905.

**E. Riecke,** Über Absorptionsverhältnisse der Strahlen des Radiums und des Poloniums (nach Versuchen der Herren Retschinsky u. Wigger). Phys. Zeitschr. **6**, 683—685, 1905.

**E. Villari,** Intorno ad alcune esperience eseguite col radio-tellurio. Rend. di Bologna **8**, 88—95, 1905.

**T. Godlewski,** On the absorption of the $\beta$- and $\gamma$-rays of actinium. Phil. Mag. **10**, 375—379, 1905.

**J. M. W. Slater,** On the emission of negative electricity by radium and thorium emanations. Phil. Mag. **10**, 460—466, 1905.

## 21. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

**J. J. Thomson,** Relation between mass and weight for radium. Int. El. Congr. **1**, 234—241, 1904.

**St. Meyer u. E. von Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. IV. Zur Kenntnis des Aktiniums. Wien. Ber. **114**, 1147 bis 1158, 1905.

**St. Meyer u. E. von Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. V. Über Radioblei und Radium-Rest-Aktivitäten. Wien. Ber. **114**, 1195—1219, 1905.

**F. v. Lerch,** Über das Thorium *X* und die induzierte Thoraktivität. Monatsh. f. Chem. **26**, 899—920, 1905.

**W. Ramsay,** Un nouvel élément, le radiothorium, dont l'émanation est identique à celle du thorium. Journ. chim. phys. **3**, 617—624, 1905.

**O. Hahn,** Ein neues radioaktives Element, das Thoriumemanation aussendet. Chem. Ber. **38**, 3371—3375, 1905.

**T. Godlewski,** Some radioactive properties of uranium. Krak. Anz. 1905, 289—304.

**H. Schlundt** and **R. B. Moore,** The chemical separation of the radioactive types of matter in thorium compounds. Journ. phys. chem. **9**, 682 bis 706, 1905.

**A. Klaus,** Über die Absorption der Thoremanation. Phys. Zeitschr. **6**, 820 bis 825, 1905.

**H. W. Schmidt,** Über den Zerfall von Radium *A*, *B* und *C*. I. Phys. Zeitschr. **6**, 897—903, 1905.

**F. von Lerch,** Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte des Thoriums. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 463—475, 1905.

## 22. Radioaktive Umwandlung.

**E. Himstedt** u. **G. Meyer,** Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation. Ann. Phys. **17**, 1005—1008, 1905.

**B. B. Boltwood,** On the ultimate disintegration products of the radioactive elements. Sill. Journ. **20**, 253—267, 1905.

**E. Rutherford,** Slow-transformation products of radium. Phil. Mag. **10**, 290—306, 1905.

**H. W. Schmidt,** Über den Zerfall von Radium *A*, *B* und *C*. I. Phys. Zeitschr. **6**, 897—903, 1905.

**B. B. Boltwood,** The production of radium from uranium. Sill. Journ. **20**, 239—244, 1905.

### 23. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

**A. Righi,** Sull' elettrizzazione prodotta dai raggi del radio. N. Cim. **10**, 13—17, 1905.

**A. Righi,** Sulle cariche elettriche acquistate dai corpi colpiti dai raggi del radio. Mem. di Bologna **6**, 149—161, 1905.

**A. Righi,** Die Elektrisierung von Radiumstrahlen ausgesetzten Körpern. Phys. Zeitschr. **6**, 815—816, 1905.

**A. Righi,** Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Dielektrika unter der Einwirkung von Radiumstrahlen. Phys. Zeitschr. **6**, 877—880, 1905.

**A. Righi,** Sulla diminuzione di resistenza prodotta nei cattivi conduttori dai raggi del radio. Rend. Lincei **14**, 207—214, 1905; N. Cim. **10**, 113 bis 122, 1905.

**G. B. Pegram,** The generation of electrical charges by radium. New York Acad. **16**, 342, 1905.

**U. Grassi,** Le emanazioni del radio aumentano la conduttività dell' acqua. Rend. Lincei **14**, 281—284, 1905.

**G. Kučera,** Über die von den sekundären $\beta$- und $\gamma$-Strahlen des Radiums in verschiedenen Gasen hervorgebrachte Ionisation. Ann. Phys. **18**, 974—990, 1905.

**G. A. Berti,** Sull' influenza delle sostanze radioattive nella scarica elettrica. N. Cim. **10**, 39—43, 1905.

**R. W. Wood,** The scintillations produced by radium. Phil. Mag. **10**, 427 bis 430, 1905.

**William Huggins** and **Lady Huggins,** On the spectrum of the spontaneous luminous radiation of radium. III. Radiation in hydrogen. Proc. Roy. Soc. **76**, 488—492, 1905. Astrophys. Journ. **22**, 204—208, 1905.

**B. Walter** u. **R. Pohl,** Über das Eigenlicht des Radiumbromids. Ann. Phys. **18**, 406—409, 1905.

**R. Pohl,** Über das Eigenlicht des Radiumbromids. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 458—464, 1905.

**S. Avery,** Farbenänderung bei Glas durch gewisse Strahlen. Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 909—910, 1905.

**W. Ramsay,** Decomposition of water by radium. Medd. Nobel Institut **1**, Nr. 1. Upsala u. Stockholm 1905.

**B. Davis** and **C. W. Edwards,** Chemical combination of Knallgas under the action of radium. New York Acad. **16**, 357, 1905.

**W. A. D. Rudge,** Action of radium salts on gelatin. Nat. **72**, 631, 1905; **73**, 78—79, 1905.

**J. B. Burke,** Action of radium on gelatin media. Nat. **73**, 5, 1905.

**J. G. M'Kendrick** and **W. Colquhoun,** On the action of radium bromide on the electromotive phenomena of the eyeball of the frog. Proc. Edinburgh Soc. **25**, 835—842, 1905.

**G. Bellini** u. **M. Vaccari,** Chemische Wirkungen des Radiums. Gazz. chim. ital. **35**, 57—64, 1905.

**K. Schaum,** Radioaktive Substanzen und Dampfstrahlphänomen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 239—241, 1905.

**G. W. A. Kahlbaum,** Notiz über die verzerrten Bilder, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte hervorgerufen werden. Ann. Phys. **17**, 1009—1011, 1905.

## 24. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

**R. J. Strutt,** Radioactivity of ordinary matter in connection with the earth's internal heat. Nat. **73**, 173, 1905.

**H. Mache** u. **St. Meyer,** Über die Radioaktivität österreichischer Thermen. Phys. Zeitschr. **6**, 692—700, 1905.

**H. Mache** u. **St. Meyer,** Über die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie. Monatsh. f. Chem. **26**, 891—897, 1905.

**F. Henrich,** Über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen. Jahrb. d. nass. Ver. f. Naturk. 1905, 87—100.

**C. Engler,** Über die Radioaktivität der Thermalquellen von Baden-Baden. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 714—722, 1905.

**A. Schmidt,** Über die Radioaktivität einiger Süßwasser-, Mineral- und Thermalquellen des Taunus. Wiesbaden 1905, 20 S.

**K. Aschoff,** Über die Radioaktivität der Kreuznacher Solquellen. Zeitschr. f. öff. Chem. **15**, 11 S., 1905.

**G. A. Blanc,** Sui costituenti radioattivi dei sedimenti de Echaillon e Salins Moutiers. Rend. Lincei **14**, 322—328, 1905.

**G. A. Blanc,** Über die Natur der radioaktiven Elemente, welche in den Sedimenten der Thermalquellen von Echaillon und von Salins-Moutiers (Savoyen) enthalten sind. Phys. Zeitschr. **6**, 703—707, 1905.

**E. Sarasin,** Über die Radioaktivität der Luft, welche atmenden Brunnen entströmt. Phys. Zeitschr. **6**, 708—709, 1905.

**G. von dem Borne,** Untersuchungen über die Abhängigkeit der Radioaktivität der Bodenluft von geologischen Faktoren. Breslau 1905, 37 S.

**J. C. Mac Lennan,** Radioactivity of mineral oils and natural gases. Int. El. Congr. **1**, 398—422, 1904.

**Th. Tommasina,** Die Radioaktivität der Lava des letzten Vesuvausbruches (1904). Phys. Zeitschr. **6**, 707—708, 1905.

**G. T. Castorina,** Sulla radioattività di prodotti dell' Etna. N. Cim. **10**, 198—202, 1905.

**R. L. Cousens**, On a radioactive substance discovered in the Transvaal and experiments connected therewith. Chem. News **90**, 203—206, 215 bis 219, 1905.

**E. Sarasin, Th. Tommasina** u. **F. J. Micheli**, Untersuchung des Elster-Geitelschen Effektes: induzierte Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **6**, 709—715, 1905.

**J. Elster** u. **H. Geitel**, Über die natürliche Radioaktivität der Atmosphäre und der Erde. Eders Jahrb. **19**, 35—41, 1905.

**J. Elster** u. **H. Geitel**, Versuche über die Schirmwirkung des Steinsalzes gegen die allgemein auf der Erde verbreitete Becquerelstrahlung. Phys. Zeitschr. **6**, 733—737, 1905.

**H. L. Cooke**, Experiments on penetrating radiation. Proc. Cambr. Soc. **13**, 160—164, 1905.

# Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

3. Band. Jahr 1906. Heft 2.

## Originalabhandlungen.

# Tabellen für die theoretische Abklingung der β-Strahlung von induzierter Radiumaktivität und von Radiumemanation.

Von **P. Gruner.**

Eine Prüfung der Theorie der radioaktiven Umwandlung, wie sie von Rutherford aufgestellt, von J. Stark[1]) zusammengefaßt und vom Verfasser[2]) für gewisse Fälle integriert worden ist, ist nach verschiedenen Richtungen hin wichtig.

Zunächst sind die Abklingungskonstanten der einzelnen Zerfallprodukte radioaktiver Substanzen noch lange nicht mit genügender Sicherheit bekannt. Die ursprüngliche Formel von Curie und Danne für die Abklingung der induzierten Radiumaktivität kann wohl nur für die β-Strahlung von gesättigt induzierten Körpern gelten. Später wurde die Formel von den Entdeckern selber verallgemeinert. — Aber die neueren Untersuchungen von W. Schmidt[3]) und H. L. Bronson[4]) haben nicht nur wahrscheinlich gemacht, daß die Konstanten von Radium $B$ und Radium $C$ zu vertauschen sind, sondern sie weisen sogar darauf hin, daß die Zahlwerte derselben nicht unerheblich zu modifizieren sind. Eine eingehende, experimentelle Prüfung jener Konstanten durch Vergleichung mit den exakten Formeln der Theorie wäre deshalb sehr wünschbar. Um eine Vergleichung experimenteller Resultate mit der klassischen Formel von Curie und Danne zu erleichtern, sind in Tabelle I die Werte der letzteren Formel berechnet, unter Zugrundelegung der von Duane gegebenen Werte der Abklingungskonstanten:

1) J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. **1**, 1, 1904.
2) P. Gruner, Ann. d. Phys. **19**, 169, 1906.
3) W. Schmidt, Phys. Zeitschr. **6**, 897, 1905.
4) H. L. Bronson, Phil. Mag. (6) **11**, 143, 1906.

für Radium $B$: $\lambda_3 = 0{,}000\,538$
„ „ $C$: $\lambda_4 = 0{,}000\,413$.

Ferner enthält aber die **Rutherford**sche Theorie eine Anzahl spezieller Hypothesen: so die Annahme, daß beim Zerfall radioaktiver Körper aus jedem Atom immer nur ein Atom des neuen Produktes gebildet werde; so auch die Annahme, daß die $\beta$-Strahlung immer nur bei einzelnen Prozessen auftrete. Bei der Radiumumwandlung soll z. B. nur das Radium $C$ bei seinem Zerfalle $\beta$-Strahlung geben (abgesehen von den späteren, langsamen Umwandlungsprodukten). Diese beiden Hypothesen sind im allgemeinen bei allen Formeln von **Danne**, **Duane**, **Rutherford** etc. angewandt. **Duane**[1]) gibt für die Abklingung der **Gesamtstrahlung der Emanation** eine vollständige Formel, in welcher die einzelnen Konstanten, die neben den Abklingungskonstanten auftreten, empirisch bestimmt sind. Diese Formel soll mit den Beobachtungen befriedigend übereinstimmen. Untersucht man

I. Abklingung der $\beta$-Strahlung der induzierten Radiumaktivität, nach der Formel von Curie und Danne.

$$J = 4{,}2 \cdot e^{-\lambda_4 t} - 3{,}2 \cdot e^{-\lambda_3 t}$$

$(\lambda_3 = 0.000\,538;\ \lambda_4 = 0.000\,413)$.

| $t$ | $J$ | $t$ | $J$ |
|---|---|---|---|
| 0 sec | 1,0000 | 1h | 0,4882 |
| 10 „ | 0,9999 | 1h 10m | 0,4071 |
| 20 „ | 0,9997 | 1h 20m | 0,3366 |
| 30 „ | 0,9995 | 1h 30m | 0,2764 |
| 40 „ | 0,9993 | 1h 40m | 0,2256 |
| 50 „ | 0,9991 | 1h 50m | 0,1832 |
| 1 min. | 0,9989 | 2h | 0,1483 |
| 5 „ | 0,9875 | 2h 10m | 0,1194 |
| 10 „ | 0,9610 | 2h 20m | 0,0959 |
| 15 „ | 0,9244 | 2h 30m | 0,0768 |
| 20 „ | 0,8808 | 2h 40m | 0,0614 |
| 25 „ | 0,8327 | 2h 50m | 0,0489 |
| 30 „ | 0,7820 | 3h | 0,03897 |
| 35 „ | 0,7305 | 4h | 0,00959 |
| 40 „ | 0,6790 | 5h | 0,00228 |
| 45 „ | 0,6285 | 6h | 0,000532 |
| 50 „ | 0,5796 | 12h | 0,000000067 |
| 55 „ | 0,5328 | | |

1) W. **Duane** s. A. **Laborde**, Le Radium **2**, 386, 1905; W. **Duane**, C. R. de Paris **140**, 581, 1905.

aber nur die $\beta$-Strahlung der Emanation (also durch Gefäßwände hindurch, welche alle $\alpha$-Strahlen absorbieren) so ergibt sich unter Benutzung der zweiten Rutherfordschen Hypothese ein Ausdruck, der deshalb zur Prüfung sehr geeignet ist, weil er keine anderen Konstanten enthält, als die Abklingungskonstanten selber. In Tabelle II sind die Werte jenes Ausdruckes berechnet. Die Abklingungskonstanten für Emanation und für Radium $A$ sind etwas abgerundet:

$$\lambda_1 = 0{,}000\,002\,01 \text{ und } \lambda_2 = 0{,}004.$$

II. Abklingung der $\beta$-Strahlung der Radiumemanation.

$$J = \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_4-\lambda_1)(\lambda_3-\lambda_1)(\lambda_2-\lambda_1)} - \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_4-\lambda_2)(\lambda_3-\lambda_2)(\lambda_2-\lambda_1)} +$$

$$+ \frac{e^{-\lambda t}}{(\lambda_4-\lambda_3)(\lambda_3-\lambda_2)(\lambda_3-\lambda_1)} - \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_4-\lambda_3)(\lambda_4-\lambda_2)(\lambda_4-\lambda_1)}.$$

$\lambda_1 = 0{,}000\,002\,01;$ $\lambda_2 = 0{,}004;$ $\lambda_3 = 0{,}000538;$
$\lambda = 0{,}000413.$

| $t$ | $J$ | $t$ | $J$ | $t$ | $J$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 min. | 0,00 | 35 min. | 24,40 | 2h 40m | 103,57 |
| 1 „ | 0,00 | 40 „ | 30,14 | 2h 50m | 105,00 |
| 2 „ | 0,03 | 45 „ | 35,87 | 3h | 106,13 |
| 3 „ | 0,07 | 50 „ | 41,49 | 3h 30m | 108,27 |
| 4 „ | 0,17 | 55 „ | 46,95 | 4h | 109,08 |
| 5 „ | 0,32 | 1h | 52,19 | 4h 10m | 109,19 |
| 6 „ | 0,52 | 1h 10m | 61,83 | 4h 20m | 109,28 |
| 7 „ | 0,77 | 1h 20m | 70,22 | 4h 30m | 109,31 |
| 8 „ | 1,08 | 1h 30m | 77,58 | 4h 40m | 109,29 |
| 9 „ | 1,44 | 1h 40m | 83,75 | 4h 50m | 109,27 |
| 10 „ | 1,85 | 1h 50m | 88,88 | 5h | 109,22 |
| 15 „ | 4,74 | 2h | 93,14 | 6h | 108,65 |
| 20 „ | 7,99 | 2h 10m | 96,62 | 9h | 106,38 |
| 25 „ | 13,51 | 2h 20m | 99,45 | 12h | 101,78 |
| 30 „ | 18,80 | 2h 30m | 101,73 | | |

Bern, Mai 1906.

(Eingegangen 2. Juni 1906.)

# Tabellen für die Exponentialfunktion mit negativen Exponenten, $y = e^{-x}$.

Von **P. Gruner.**

Daß die Exponentialfunktion mit negativen Exponenten in zahlreichen Gebieten der theoretischen Physik (u. a. auch in der Theorie der radioaktiven Umwandlung) eine große Rolle spielt, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden. Trotz dieser mannigfaltigen Anwendbarkeit scheinen doch keine ausführliche Tabellen für dieselbe zu bestehen. Die nachfolgenden Angaben sollen diese Lücke ausfüllen.

Bei deren Ausrechnung leisteten die Tabellen für $y = e^{+x}$, die in „J. A. Hülße, Sammlung mathematischer Tafeln. Zweiter Abdruck. Leipzig 1849" enthalten sind, wertvolle Dienste, in dem an der Hand derselben die Richtigkeit der Ausrechnungen kontrolliert werden konnte. Daß diese Kontrolle zweckmäßig war, geht daraus hervor, daß zwei Druckfehler in den Tabellen von Hülße aufgedeckt wurden. (Zu Händen derjenigen, welche die Hülßeschen Tabellen gebrauchen, mögen diese zwei Druckfehler hier angegeben werden:

S. 468 soll es heißen: $x = 0{,}46$ $\text{Log.}\, e^x = 0{,}1997755$
„ 472 „ „ „ $x = 6{,}45$ $\text{Log.}\, e^x = 2{,}8011994$).

Die vorliegenden Tabellen geben zunächst die Briggschen Logarithmen, $\text{Log.}\, y = \text{Log.}\, e^{-x}$, sodann die Exponentialfunktion selber, $y = e^{-x}$.

Die Logarithmen sind auf sieben Dezimalen angegeben, wobei die letzte Dezimale bis auf eine Stelle (in besonders ungünstigen Fällen vielleicht auch nur bis auf zwei Stellen) zuverlässig sein mag.

Aus den Logarithmen sind dann erst die Funktionswerte selber berechnet worden, anfangs auf fünf, später auf sieben Dezimalen.

Bei Ausrechnungen werden natürlich die Logarithmen vorzuziehen sein; da dieselben in arithmetischer Progression zunehmen, so kann jeder beliebige Zwischenwert mit absoluter Sicherheit interpoliert werden. Wächst das Argument $x$ um eine Einheit, so nimmt der $\text{Log.}\, e^{-x}$ um den Wert $0{,}56570552 - 1$ zu. Zur Erleichterung der Interpolation sind die Differenztafeln beigefügt.

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0000 | 0,000 0000 | 1,00000 | 0,21 | 0,908 7981—1 | 0,81058 |
| 0,0001 | 0,999 9566—1 | 0,99990 | 0,22 | 0,904 4552—1 | 0,80252 |
| 0,0002 | 0,999 9131—1 | 0,99980 | 0,23 | 0,900 1123—1 | 0,79453 |
| 0,0003 | 0,999 8697—1 | 0,99970 | 0,24 | 0,895 7693—1 | 0,78663 |
| 0,0004 | 0,999 8263—1 | 0,99960 | 0,25 | 0,891 4264—1 | 0,77880 |
| 0,0005 | 0,999 7829—1 | 0,99950 | 0,26 | 0,887 0834—1 | 0,77105 |
| 0,0006 | 0,999 7394—1 | 0,99940 | 0,27 | 0,882 7405—1 | 0,76338 |
| 0,0007 | 0,999 6960—1 | 0,99930 | 0,28 | 0,878 3975—1 | 0,75578 |
| 0,0008 | 0,999 6526—1 | 0,99920 | 0,29 | 0,874 0546—1 | 0,74826 |
| 0,0009 | 0,999 6091—1 | 0,99910 | 0,30 | 0,869 7117—1 | 0,74082 |
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,99900 | 0,31 | 0,865 3687—1 | 0,73345 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,99800 | 0,32 | 0,861 0257—1 | 0,72615 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,99700 | 0,33 | 0,856 6828—1 | 0,71892 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,99601 | 0,34 | 0,852 3399—1 | 0,71177 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | 0,99501 | 0,35 | 0,847 9969—1 | 0,70469 |
| 0,006 | 0,997 3942—1 | 0,99402 | 0,36 | 0,843 6540—1 | 0,69768 |
| 0,007 | 0,996 9599—1 | 0,99302 | 0,37 | 0,839 3110—1 | 0,69073 |
| 0,008 | 0,996 5256—1 | 0,99203 | 0,38 | 0,834 9681—1 | 0,68386 |
| 0,009 | 0,996 0913—1 | 0,99104 | 0,39 | 0,830 6252—1 | 0,67706 |
| 0,010 | 0,995 6571—1 | 0,99005 | 0,40 | 0,826 2822—1 | 0,67032 |
| 0,01 | 0,995 6571—1 | 0,99005 | 0,41 | 0,821 9393—1 | 0,66365 |
| 0,02 | 0,991 3141—1 | 0,98020 | 0,42 | 0,817 5963—1 | 0,65705 |
| 0,03 | 0,986 9712—1 | 0,97045 | 0,43 | 0,813 2534—1 | 0,65051 |
| 0,04 | 0,982 6282—1 | 0,96079 | 0,44 | 0,808 9104—1 | 0,64404 |
| 0,05 | 0,978 2853—1 | 0,95123 | 0,45 | 0,804 5675—1 | 0,63763 |
| 0,06 | 0,973 9423—1 | 0,94176 | 0,46 | 0,800 2245—1 | 0,63128 |
| 0,07 | 0,969 5994—1 | 0,93239 | 0,47 | 0,795 8816—1 | 0,62500 |
| 0,08 | 0,965 2564—1 | 0,92312 | 0,48 | 0,791 5386—1 | 0,61878 |
| 0,09 | 0,960 9135—1 | 0,91393 | 0,49 | 0,787 1957—1 | 0,61263 |
| 0,10 | 0,956 5706—1 | 0,90484 | 0,50 | 0,782 8528—1 | 0,60653 |
| 0,11 | 0,952 2276—1 | 0,89583 | 0,51 | 0,778 5098—1 | 0,60050 |
| 0,12 | 0,947 8847—1 | 0,88692 | 0,52 | 0,774 1669—1 | 0,59452 |
| 0,13 | 0,943 5417—1 | 0,87810 | 0,53 | 0,769 8239—1 | 0,58860 |
| 0,14 | 0,939 1988—1 | 0,86936 | 0,54 | 0,765 4810—1 | 0,58275 |
| 0,15 | 0,934 8558—1 | 0,86071 | 0,55 | 0,761 1380—1 | 0,57695 |
| 0,16 | 0,930 5129—1 | 0,85214 | 0,56 | 0,756 7951—1 | 0,57121 |
| 0,17 | 0,926 1699—1 | 0,84366 | 0,57 | 0,752 4521—1 | 0,56553 |
| 0,18 | 0,921 8270—1 | 0,83527 | 0,58 | 0,748 1092—1 | 0,55990 |
| 0,19 | 0,917 4840—1 | 0,82696 | 0,59 | 0,743 7663—1 | 0,55433 |
| 0,20 | 0,913 1411—1 | 0 81873 | 0,60 | 0,739 4233—1 | 0,54881 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,61 | 0,735 0804—1 | 0,54335 | 1,01 | 0,561 3626—1 | 0,36422 |
| 0,62 | 0,730 7374—1 | 0,53794 | 1,02 | 0,557 0196—1 | 0,36059 |
| 0,63 | 0,726 3945—1 | 0,53259 | 1,03 | 0,552 6767—1 | 0,35701 |
| 0,64 | 0,722 0515—1 | 0,52729 | 1,04 | 0,548 3337—1 | 0,35345 |
| 0,65 | 0,717 7086—1 | 0,52205 | 1,05 | 0,543 9908—1 | 0,34994 |
| 0,66 | 0,713 3656—1 | 0,51685 | 1,06 | 0,539 6479—1 | 0,34646 |
| 0,67 | 0,709 0227—1 | 0,51171 | 1,07 | 0,535 3049—1 | 0,34301 |
| 0,68 | 0,704 6798—1 | 0,50662 | 1,08 | 0,530 9620—1 | 0,33960 |
| 0,69 | 0,700 3368—1 | 0,50158 | 1,09 | 0,526 6190—1 | 0,33622 |
| 0,70 | 0,695 9938—1 | 0,49659 | 1,10 | 0,522 2761—1 | 0,33287 |
| 0,71 | 0,691 6509—1 | 0,49164 | 1,11 | 0,517 9331—1 | 0,32956 |
| 0,72 | 0,687 3080—1 | 0,48675 | 1,12 | 0,513 5902—1 | 0,32628 |
| 0,73 | 0,682 9650—1 | 0,48191 | 1,13 | 0,509 2472—1 | 0,32303 |
| 0,74 | 0,678 6221—1 | 0,47711 | 1,14 | 0,504 9043—1 | 0,31982 |
| 0,75 | 0,674 2791—1 | 0,47237 | 1,15 | 0,500 5613—1 | 0,31664 |
| 0,76 | 0.669 9362—1 | 0,46767 | 1,16 | 0,496 2184—1 | 0,31349 |
| 0,77 | 0,665 5933—1 | 0,46301 | 1,17 | 0,491 8755—1 | 0,31037 |
| 0,78 | 0,661 2503—1 | 0,45841 | 1,18 | 0,487 5325—1 | 0,30728 |
| 0,79 | 0,656 9074—1 | 0,45384 | 1,19 | 0,483 1896—1 | 0,30422 |
| 0,80 | 0,652 5644—1 | 0,44933 | 1,20 | 0,478 8466—1 | 0 30119 |
| 0,81 | 0,648 2215—1 | 0,44486 | 1,21 | 0.474 5037—1 | 0,29820 |
| 0,82 | 0,643 8785—1 | 0,44043 | 1,22 | 0,470 1607—1 | 0,29523 |
| 0,83 | 0,639 5356—1 | 0,43605 | 1,23 | 0,465 8187—1 | 0,29229 |
| 0,84 | 0,635 1926—1 | 0,43171 | 1,24 | 0,461 4748—1 | 0,28938 |
| 0,85 | 0,630 8497—1 | 0,42741 | 1,25 | 0,457 1319—1 | 0,28650 |
| 0,86 | 0,626 5067—1 | 0.42316 | 1,26 | 0,452 7890—1 | 0,28365 |
| 0,87 | 0,622 1638—1 | 0,41895 | 1,27 | 0,448 4460—1 | 0,28083 |
| 0,88 | 0,617 8209—1 | 0,41478 | 1,28 | 0,444 1031—1 | 0,27804 |
| 0,89 | 0,613 4779—1 | 0,41066 | 1,29 | 0,439 7601—1 | 0,27527 |
| 0,90 | 0,609 1350—1 | 0,40657 | 1,30 | 0,435 4172—1 | 0,27253 |
| 0,91 | 0,604 7920—1 | 0,40252 | 1,31 | 0,431 0742—1 | 0,26982 |
| 0,92 | 0,600 4491—1 | 0,39852 | 1,32 | 0,426 7313—1 | 0,26714 |
| 0,93 | 0,596 1061—1 | 0,39455 | 1,33 | 0,422 3883—1 | 0,26448 |
| 0,94 | 0,591 7632—1 | 0,39063 | 1,34 | 0,418 0454—1 | 0,26185 |
| 0,95 | 0,587 4202—1 | 0,38674 | 1,35 | 0,413 7025—1 | 0,25924 |
| 0,96 | 0,583 0773—1 | 0,38289 | 1,36 | 0,409 3595—1 | 0,25666 |
| 0,97 | 0,578 7344—1 | 0,37908 | 1,37 | 0,405 0166—1 | 0,25411 |
| 0,98 | 0,574 3914—1 | 0,37531 | 1,38 | 0,400 6736—1 | 0,25158 |
| 0,99 | 0,570 0485—1 | 0,37158 | 1,39 | 0,396 3307—1 | 0,24908 |
| 1,00 | 0,565 7055—1 | 0,36788 | 1,40 | 0,391 9877—1 | 0,24660 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,41 | 0,387 6448—1 | 0,24414 | 1,81 | 0,213 9270—1 | 0,16365 |
| 1,42 | 0,383 3018—1 | 0,24171 | 1,82 | 0,209 5840—1 | 0,16203 |
| 1,43 | 0,378 9589—1 | 0,23931 | 1,83 | 0,205 2411—1 | 0,16041 |
| 1,44 | 0,374 6159—1 | 0,23693 | 1,84 | 0,200 8982—1 | 0,15882 |
| 1,45 | 0,370 2730—1 | 0,23457 | 1,85 | 0,196 5552—1 | 0,15724 |
| 1,46 | 0,365 9301—1 | 0,23224 | 1,86 | 0,192 2123—1 | 0,15567 |
| 1,47 | 0,361 5871—1 | 0,22993 | 1,87 | 0,187 8693—1 | 0,15412 |
| 1,48 | 0,357 2442—1 | 0,22764 | 1,88 | 0,183 5264—1 | 0,15259 |
| 1,49 | 0,352 9012—1 | 0,22537 | 1,89 | 0,179 1834—1 | 0,15107 |
| 1,50 | 0,348 5583—1 | 0,22313 | 1,90 | 0,174 8405—1 | 0,14957 |
| 1,51 | 0,344 2153—1 | 0,22091 | 1,91 | 0,170 4975—1 | 0,14808 |
| 1,52 | 0,339 8724—1 | 0,21871 | 1,92 | 0,166 1546—1 | 0,14661 |
| 1,53 | 0,335 5294—1 | 0,21654 | 1,93 | 0,161 8117—1 | 0,14515 |
| 1,54 | 0,331 1865—1 | 0,21438 | 1,94 | 0,157 4687—1 | 0,14370 |
| 1,55 | 0,326 8436—1 | 0,21225 | 1,95 | 0,153 1258—1 | 0,14227 |
| 1,56 | 0,322 5006—1 | 0,21014 | 1,96 | 0,148 7828—1 | 0,14086 |
| 1,57 | 0,318 1577—1 | 0,20805 | 1,97 | 0,144 4399—1 | 0,13946 |
| 1,58 | 0,313 8147—1 | 0,20598 | 1,98 | 0,140 0969—1 | 0,13807 |
| 1,59 | 0,309 4718—1 | 0,20393 | 1,99 | 0,135 7540—1 | 0,13670 |
| 1,60 | 0,305 1288—1 | 0,20190 | 2,00 | 0,131 4110—1 | 0,13534 |
| 1,61 | 0,300 7859—1 | 0,19989 | 2,01 | 0,127 0681—1 | 0,13399 |
| 1,62 | 0,296 4429—1 | 0,19790 | 2,02 | 0,122 7252—1 | 0,13266 |
| 1,63 | 0,292 1000—1 | 0,15993 | 2,03 | 0,118 3822—1 | 0,13134 |
| 1,64 | 0,287 7571—1 | 0,19398 | 2,04 | 0,114 0393—1 | 0,13003 |
| 1,65 | 0,283 4141—1 | 0,19205 | 2,05 | 0,109 6963—1 | 0,12873 |
| 1,66 | 0,279 0712—1 | 0,19014 | 2,06 | 0,105 3534—1 | 0,12745 |
| 1,67 | 0,274 7282—1 | 0,18825 | 2,07 | 0,101 0104—1 | 0,12619 |
| 1,68 | 0,270 3853—1 | 0,18637 | 2,08 | 0,096 6675—1 | 0,12493 |
| 1,69 | 0,266 0423—1 | 0,18452 | 2,09 | 0,092 3245—1 | 0,12369 |
| 1,70 | 0,261 6994—1 | 0,18268 | 2,10 | 0,087 9816—1 | 0,12246 |
| 1,71 | 0,257 3564—1 | 0,18087 | 2,11 | 0,083 6386—1 | 0,12124 |
| 1,72 | 0,253 0135—1 | 0,17907 | 2,12 | 0,079 2957—1 | 0,12003 |
| 1,73 | 0,248 6705—1 | 0,17728 | 2,13 | 0,074 9528—1 | 0,11884 |
| 1,74 | 0,244 3276—1 | 1,17552 | 2,14 | 0,070 6098—1 | 0,11766 |
| 1,75 | 0,239 9847—1 | 0,17377 | 2,15 | 0,066 2669—1 | 0,11648 |
| 1,76 | 0,235 6417—1 | 0,17204 | 2,16 | 0,061 9239—1 | 0,11533 |
| 1,77 | 0,231 2988—1 | 0,17033 | 2,17 | 0,057 5810—1 | 0,11418 |
| 1,78 | 0,226 9558—1 | 0,16864 | 2,18 | 0,053 2380—1 | 0,11304 |
| 1,79 | 0,222 6129—1 | 0,16696 | 2,19 | 0,048 8951—1 | 0,11192 |
| 1,80 | 0,218 2699—1 | 0,16530 | 2,20 | 0,044 5521—1 | 0,11080 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,21 | 0,040 2092—1 | 0,10970 | 2,61 | 0,866 4914—2 | 0,073535 |
| 2,22 | 0,035 8663—1 | 0,10861 | 2,62 | 0,862 1485—2 | 0,072803 |
| 2,23 | 0,031 5233—1 | 0,10753 | 2,63 | 0,857 8055—2 | 0,072078 |
| 2,24 | 0,027 1804—1 | 0,10646 | 2,64 | 0,853 4626—2 | 0,071361 |
| 2,25 | 0,022 8374—1 | 0,10540 | 2,65 | 0,849 1196—2 | 0,070651 |
| 2,26 | 0,018 4945—1 | 0,10435 | 2,66 | 0,844 7767—2 | 0,069948 |
| 2,27 | 0,014 1515—1 | 0,10331 | 2,67 | 0,840 4337—2 | 0,069252 |
| 2,28 | 0,009 8086—1 | 0,10228 | 2,68 | 0.836 0908—2 | 0,068563 |
| 2,29 | 0,005 4656—1 | 0,10127 | 2,69 | 0,831 7478—2 | 0,067881 |
| 2,30 | 0,001 1227—1 | 0,10026 | 2,70 | 0,827 4049—2 | 0,067206 |
| 2,31 | 0,996 7798—2 | 0,099261 | 2,71 | 0,823 0620—2 | 0,066537 |
| 2,32 | 0,992 4368—2 | 0,098274 | 2,72 | 0,818 7190—2 | 0,065875 |
| 2,33 | 0,988 0939—2 | 0,097296 | 2,73 | 0,814 3761—2 | 0,065219 |
| 2,34 | 0,983 7509—2 | 0,096328 | 2,74 | 0,810 0331—2 | 0,064570 |
| 2,35 | 0,979 4080—2 | 0,095369 | 2,75 | 0,805 6902—2 | 0,063928 |
| 2,36 | 0,975 0650—2 | 0,094420 | 2,76 | 0,801 3472—2 | 0,063292 |
| 2,37 | 0,970 7221—2 | 0,093481 | 2,77 | 0,797 0043—2 | 0,062662 |
| 2,38 | 0,966 3791—2 | 0,092551 | 2,78 | 0,792 6613—2 | 0,062039 |
| 2,39 | 0,962 0362—2 | 0.091630 | 2,79 | 0,788 3184—2 | 0,061421 |
| 2,40 | 0,957 6932—2 | 0,090718 | 2,80 | 0,783 9755—2 | 0,060810 |
| 2,41 | 0,953 3503—2 | 0,089815 | 2,81 | 0,779 6325—2 | 0.060205 |
| 2,42 | 0,949 0074—2 | 0,088922 | 2,82 | 0,775 2896—2 | 0,059606 |
| 2,43 | 0,944 6644—2 | 9,088037 | 2,83 | 0,770 9466—2 | 0,059013 |
| 2,44 | 0,940 3215—2 | 0,087161 | 2,84 | 0,766 6037—2 | 0,058426 |
| 2,45 | 0,935 9785—2 | 0,086294 | 2,85 | 0,762 2607—2 | 0,057844 |
| 2,46 | 0,931 6356—2 | 0,085435 | 2,86 | 0,757 9178—2 | 0,057269 |
| 2,47 | 0,927 2926—2 | 0,084585 | 2,87 | 0,753 5748—2 | 0,056699 |
| 2,48 | 0,922 9497—2 | 0,083743 | 2,88 | 0,749 2319—2 | 0,056135 |
| 2,49 | 0,918 6067—2 | 0,082910 | 2,89 | 0,744 8890—2 | 0,055576 |
| 2,50 | 0,914 2638—2 | 0,082085 | 2,90 | 0,740 5460—2 | 0,055023 |
| 2,51 | 0,909 9209—2 | 0.081268 | 2,91 | 0,736 2031—2 | 0,054476 |
| 2,52 | 0,905 5779—2 | 0.080460 | 2,92 | 0,731 8601—2 | 0,053934 |
| 2,53 | 0,901 2350—2 | 0.079659 | 2,93 | 0,727 5172—2 | 0,053397 |
| 2,54 | 0,896 8920—2 | 0.078866 | 2,94 | 0,723 1742—2 | 0,052866 |
| 2,55 | 0,892 5491—2 | 0,078082 | 2,95 | 0,718 8313—2 | 0,052340 |
| 2,56 | 0,888 2061—2 | 0,077305 | 2,96 | 0,714 4883—2 | 0,051819 |
| 2,57 | 0,883 8632—2 | 0.076536 | 2,97 | 0,710 1454—2 | 0,051303 |
| 2,58 | 0,879 5202—2 | 0,075774 | 2,98 | 0,705 8024—2 | 0,050793 |
| 2,59 | 0,875 1773—2 | 0,075020 | 2,99 | 0.701 4595—2 | 0,050287 |
| 2,60 | 0,870 8343—2 | 0,074274 | 3,00 | 0,697 1166—2 | 0,049787 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,01 | 0,692 7736—2 | 0,049292 | 3,41 | 0,519 0558—2 | 0,033041 |
| 3,02 | 0,688 4307—2 | 0,048801 | 3,42 | 0,514 7129—2 | 0,032712 |
| 3,03 | 0,684 0877—2 | 0,048316 | 3,43 | 0,510 3699—2 | 0,032387 |
| 3,04 | 0,679 7448—2 | 0,047835 | 3,44 | 0,506 0270—2 | 0,032065 |
| 3,05 | 0,675 4018—2 | 0,047359 | 3,45 | 0,501 6840—2 | 0,031746 |
| 3,06 | 0,671 0589—2 | 0,046888 | 3,46 | 0,497 3411—2 | 0,031430 |
| 3,07 | 0,666 7159—2 | 0,046421 | 3,47 | 0,492 9982—2 | 0,031117 |
| 3,08 | 0,662 3730—2 | 0,045959 | 3,48 | 0,488 6552—2 | 0,030807 |
| 3,09 | 0,658 0301—2 | 0,045502 | 3,49 | 0,484 3123—2 | 0,030501 |
| 3,10 | 0,653 6871—2 | 0,045049 | 3,50 | 0,479 9693—2 | 0,030197 |
| 3,11 | 0,649 3442—2 | 0,044601 | 3,51 | 0,475 6264—2 | 0,029897 |
| 3,12 | 0,645 0012—2 | 0,044157 | 3,52 | 0,471 2834—2 | 0,029599 |
| 3,13 | 0,640 6583—2 | 0,043718 | 3,53 | 0,466 9405—2 | 0,029305 |
| 3,14 | 0,636 3153—2 | 0,043283 | 3,54 | 0,462 5975—2 | 0,029013 |
| 3,15 | 0,631 9724—2 | 0,042852 | 3,55 | 0,458 2546—2 | 0,028725 |
| 3,16 | 0,627 6294—2 | 0,042426 | 3,56 | 0,453 9117—2 | 0,028439 |
| 3,17 | 0,623 2865—2 | 0,042004 | 3,57 | 0,449 5687—2 | 0,028156 |
| 3,18 | 0,618 9436—2 | 0,041586 | 3,58 | 0,445 2258—2 | 0,027876 |
| 3,19 | 0,614 6006—2 | 0,041172 | 3,59 | 0,440 8828—2 | 0,027598 |
| 3,20 | 0,610 2577—2 | 0,040762 | 3,60 | 0,436 5399—2 | 0,027324 |
| 3,21 | 0,605 9147—2 | 0,040357 | 3,61 | 0,432 1969—2 | 0,027052 |
| 3,22 | 0,601 5718—2 | 0,039955 | 3,62 | 0,427 8540—2 | 0,026783 |
| 3,23 | 0,597 2288—2 | 0,039557 | 3,63 | 0,423 5110—2 | 0,026516 |
| 3,24 | 0,592 8859—2 | 0,039164 | 3,64 | 0,419 1681—2 | 0,026252 |
| 3,25 | 0,588 5429—2 | 0,038774 | 3,65 | 0,414 8251—2 | 0,025991 |
| 3,26 | 0,584 2000—2 | 0,038388 | 3,66 | 0,410 4822—2 | 0,025733 |
| 3,27 | 0,579 8571—2 | 0,038006 | 3,67 | 0,406 1393—2 | 0,025476 |
| 3,28 | 0,575 5141—2 | 0,037628 | 3,68 | 0,401 7963—2 | 0,025223 |
| 3,29 | 0,571 1712—2 | 0,037254 | 3,69 | 0,397 4534—2 | 0,024972 |
| 3,30 | 0,566 8282—2 | 0,036883 | 3,70 | 0,393 1104—2 | 0,024724 |
| 3,31 | 0,562 4853—2 | 0,036516 | 3,71 | 0,388 7675—2 | 0,024478 |
| 3,32 | 0,558 1423—2 | 0,036153 | 3,72 | 0,384 4245—2 | 0,024234 |
| 3,33 | 0,553 7994—2 | 0,035793 | 3,73 | 0,380 0816—2 | 0,023993 |
| 3,34 | 0,549 4564—2 | 0,035437 | 3,74 | 0,375 7386—2 | 0,023754 |
| 3,35 | 0,545 1135—2 | 0 035084 | 3,75 | 0,371 3957—2 | 0,023518 |
| 3,36 | 0,540 7705—2 | 0.034735 | 3.76 | 0,367 0528—2 | 0,023284 |
| 3 37 | 0,536 4276—2 | 0,034390 | 3,77 | 0,362 7098—2 | 0,023052 |
| 3,38 | 0,532 0847—2 | 0,034047 | 3,78 | 0,358 3669—2 | 0,022823 |
| 3,39 | 0,527 7417—2 | 0,033709 | 3,79 | 0,354 0239—2 | 0,022596 |
| 3,40 | 0,523 3988—2 | 0,033373 | 3,80 | 0,349 6810—2 | 0,022371 |

| $x$ | Log Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,81 | 0,345 3380—2 | 0,022148 | 4,21 | 0,171 6202—2 | 0,014846 |
| 3,82 | 0,340 9951—2 | 0,021928 | 4,22 | 0,167 2773—2 | 0,014699 |
| 3,83 | 0,336 6521—2 | 0,021710 | 4,23 | 0,162 9343—2 | 0,014552 |
| 3,84 | 0,332 3092—2 | 0,021494 | 4,24 | 0,158 5914—2 | 0,014408 |
| 3,85 | 0,327 9663—2 | 0,021280 | 4,25 | 0,154 2485—2 | 0,014264 |
| 3,86 | 0,323 6233—2 | 0,021068 | 4,26 | 0,149 9055—2 | 0,014122 |
| 3,87 | 0,319 2804—2 | 0,020858 | 4,27 | 0,145 5626—2 | 0,013982 |
| 3,88 | 0,314 9374—2 | 0,020651 | 4,28 | 0,141 2196—2 | 0,013843 |
| 3,89 | 0,310 5945—2 | 0,020445 | 4,29 | 0,136 8767—2 | 0,013705 |
| 3,90 | 0,306 2515—2 | 0,020242 | 4,30 | 0,132 5337—2 | 0,013569 |
| 3 91 | 0,301 9086—2 | 0,020040 | 4,31 | 0,128 1908—2 | 0,013434 |
| 3,92 | 0,297 5656—2 | 0,019841 | 4,32 | 0,123 8478—2 | 0,013300 |
| 3,93 | 0,293 2227—2 | 0,019644 | 4,33 | 0,119 5049—2 | 0,013168 |
| 3,94 | 0,288 8797—2 | 0,019448 | 4,34 | 0,115 1620—2 | 0,013037 |
| 3,95 | 0,284 5368—2 | 0,019255 | 4,35 | 0,110 8190—2 | 0,012907 |
| 3,96 | 0,280 1939—2 | 0,019063 | 4,36 | 0,106 4761—2 | 0,012778 |
| 3,97 | 0,275 8509—2 | 0,018873 | 4,37 | 0,102 1331—2 | 0,012651 |
| 3,98 | 0,271 5080—2 | 0,018686 | 4,38 | 0,097 7902—2 | 0,012525 |
| 3,99 | 0,267 1650—2 | 0,018500 | 4,39 | 0,093 4472—2 | 0,012401 |
| 4,00 | 0,262 8221—2 | 0,018316 | 4,40 | 0,089 1043—2 | 0,012277 |
| 4,01 | 0,258 4791—2 | 0,018133 | 4,41 | 0,084 7613—2 | 0,012155 |
| 4,02 | 0,254 1362—2 | 0,017953 | 4,42 | 0,080 4184—2 | 0,012034 |
| 4,03 | 0,249 7931—2 | 0,017774 | 4,43 | 0,076 0755—2 | 0,011914 |
| 4,04 | 0,245 4503—2 | 0,017597 | 4,44 | 0,071 7325—2 | 0,011796 |
| 4,05 | 0,241 1074—2 | 0,017422 | 4,45 | 0,067 3896—2 | 0,011679 |
| 4,06 | 0,236 7644—2 | 0,017249 | 4,46 | 0,063 0466—2 | 0,011562 |
| 4,07 | 0,232 4215—2 | 0,017077 | 4,47 | 0,058 7037—2 | 0,011447 |
| 4,08 | 0,228 0785—2 | 0,016907 | 4,48 | 0,054 3607—2 | 0,011333 |
| 4,09 | 0,223 7356—2 | 0,016739 | 4,49 | 0,050 0178—2 | 0,011221 |
| 4,10 | 0,219 3926—2 | 0,016573 | 4,50 | 0,045 6748—2 | 0,011109 |
| 4,11 | 0,215 0497—2 | 0,016408 | 4,51 | 0,041 3319—2 | 0,010998 |
| 4,12 | 0,210 7067—2 | 0,016245 | 4,52 | 0,036 9890—2 | 0,010889 |
| 4,13 | 0,206 3638—2 | 0,016083 | 4,53 | 0,032 6460—2 | 0,010781 |
| 4,14 | 0,202 0209—2 | 0,015923 | 4,54 | 0,028 3031—2 | 0,010674 |
| 4,15 | 0,197 6779—2 | 0,015764 | 4,55 | 0,023 9601—2 | 0,010567 |
| 4,16 | 0,193 3350—2 | 0,015608 | 4,56 | 0,019 6172—2 | 0,010462 |
| 4,17 | 0,188 9920—2 | 0,015452 | 4,57 | 0,015 2742—2 | 0,010358 |
| 4,18 | 0,184 6491—2 | 0,015299 | 4,58 | 0,010 9313—2 | 0,010255 |
| 4,19 | 0,180 3061—2 | 0,015146 | 4,59 | 0,006 5883—2 | 0,010153 |
| 4,20 | 0,175 9632—2 | 0,014996 | 4,60 | 0,002 2454—2 | 0,010052 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4,61 | 0,997 9024—3 | 0,009952 | 5,01 | 0,824 1847—3 | 0,006671 |
| 4,62 | 0,993 5595—3 | 0,009853 | 5,02 | 0,819 8417—3 | 0,006605 |
| 4,63 | 0,989 2166—3 | 0,009755 | 5,03 | 0,815 4988—3 | 0,006539 |
| 4,64 | 0,984 8736—3 | 0,009658 | 5,04 | 0,811 1558—3 | 0,006474 |
| 4,65 | 0,980 5307—3 | 0,009562 | 5,05 | 0,806 8129—3 | 0,006409 |
| 4,66 | 0,976 1877—3 | 0,009466 | 5,06 | 0,802 4699—3 | 0,006346 |
| 4,67 | 0,971 8448—3 | 0,009372 | 5,07 | 0,798 1270—3 | 0,006282 |
| 4,68 | 0,967 5018—3 | 0,009279 | 5,08 | 0,793 7840—3 | 0,006220 |
| 4,69 | 0,963 1589—3 | 0,009187 | 5,09 | 0,789 4411—3 | 0,006158 |
| 4,70 | 0,958 8159—3 | 0,009095 | 5,10 | 0,785 0982—3 | 0,006097 |
| 4,71 | 0,954 4730—3 | 0,009005 | 5,11 | 0,780 7552—3 | 0,006036 |
| 4,72 | 0,950 1301—3 | 0,008915 | 5,12 | 0,776 4123—3 | 0,005976 |
| 4,73 | 0,945 7871—3 | 0,008826 | 5,13 | 0,772 0693—3 | 0,005917 |
| 4,74 | 0,941 4442—3 | 0,008739 | 5,14 | 0,767 7264—3 | 0,005858 |
| 4,75 | 0,937 1012—3 | 0,008652 | 5,15 | 0,763 3834—3 | 0,005799 |
| 4,76 | 0,932 7583—3 | 0,008566 | 5,16 | 0,759 0405—3 | 0,005742 |
| 4,77 | 0,928 4153—3 | 0,008480 | 5,17 | 0,754 6975—3 | 0,005685 |
| 4,78 | 0,924 0724—3 | 0,008396 | 5,18 | 0,750 3546—3 | 0,005628 |
| 4,79 | 0,919 7294—3 | 0,008312 | 5,19 | 0,746 0116—3 | 0,005572 |
| 4,80 | 0,915 3865—3 | 0,008230 | 5,20 | 0,741 6687—3 | 0,005517 |
| 4,81 | 0,911 0436—3 | 0,008148 | 5,21 | 0,737 3258—3 | 0,005462 |
| 4,82 | 0,906 7006—3 | 0,008067 | 5,22 | 0,732 9828—3 | 0,005407 |
| 4,83 | 0,902 3577—3 | 0,007987 | 5,23 | 0,728 6399—3 | 0,005354 |
| 4,84 | 0,898 0147—3 | 0,007907 | 5,24 | 0,724 2969—3 | 0,005300 |
| 4,85 | 0,893 6718—3 | 0,007828 | 5,25 | 0,719 9540—3 | 0,005247 |
| 4,86 | 0,889 3288—3 | 0,007750 | 5,26 | 0,715 6110—3 | 0,005195 |
| 4,87 | 0,884 9859—3 | 0,007673 | 5,27 | 0,711 2681—3 | 0,005144 |
| 4,88 | 0,880 6429—3 | 0,007597 | 5,28 | 0,706 9251—3 | 0,005092 |
| 4,89 | 0,876 3000—3 | 0,007521 | 5,29 | 0,702 5822—3 | 0,005041 |
| 4,90 | 0,871 9570—3 | 0,007447 | 5,30 | 0,698 2393—3 | 0,004992 |
| 4,91 | 0,867 6141—3 | 0,007372 | 5,31 | 0,693 8963—3 | 0,004942 |
| 4,92 | 0,863 2712—3 | 0,007299 | 5,32 | 0,689 5534—3 | 0,004893 |
| 4,93 | 0,858 9282—3 | 0,007227 | 5,33 | 0,685 2104—3 | 0,004844 |
| 4,94 | 0,854 5853—3 | 0,007155 | 5,34 | 0,680 8675—3 | 0,004796 |
| 4,95 | 0,850 2423—3 | 0,007083 | 5,35 | 0,676 5245—3 | 0,004748 |
| 4,96 | 0,845 8994—3 | 0,007013 | 5,36 | 0,672 1816—3 | 0,004701 |
| 4,97 | 0,841 5564—3 | 0,006943 | 5,37 | 0,667 8386—3 | 0,004654 |
| 4,98 | 0,837 2135—3 | 0,006874 | 5,38 | 0,663 4957—3 | 0,004608 |
| 4,99 | 0,832 8705—3 | 0,006806 | 5,39 | 0,659 1528—3 | 0,004517 |
| 5,00 | 0,828 5276—3 | 0,006738 | 5,40 | 0,654 8098—3 | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,41 | 0,650 4669—3 | 0,004472 | 5,81 | 0,476 7491—3 | 0,002997 |
| 5,42 | 0,646 1239—3 | 0,004427 | 5,82 | 0,472 4061—3 | 0,002968 |
| 5,43 | 0,641 7810—3 | 0,004383 | 5,83 | 0,468 0632—3 | 0,002938 |
| 5,44 | 0,637 4380—3 | 0,004339 | 5,84 | 0,463 7202—3 | 0,002909 |
| 5,45 | 0,633 0951—3 | 0,004296 | 5,85 | 0,459 3773—3 | 0,002880 |
| 5,46 | 0,628 7521—3 | 0,004254 | 5,86 | 0,455 0343—3 | 0,002851 |
| 5,47 | 0,624 4092—3 | 0,004211 | 5,87 | 0,450 6914—3 | 0,002823 |
| 5,48 | 0,620 0662—3 | 0,004169 | 5,88 | 0,446 3485—3 | 0,002795 |
| 5,49 | 0,615 7233—3 | 0,004128 | 5,89 | 0,442 0055—3 | 0,002767 |
| 5,50 | 0,611 3804—3 | 0,004087 | 5,90 | 0,437 6626—3 | 0,002739 |
| 5,51 | 0,607 0374—3 | 0,004046 | 5,91 | 0,433 3196—3 | 0,002712 |
| 5,52 | 0,602 6945—3 | 0,004006 | 5,92 | 0,428 9767—3 | 0,002685 |
| 5,53 | 0,598 3515—3 | 0,003966 | 5,93 | 0,424 6337—3 | 0,002658 |
| 5,54 | 0,594 0086—3 | 0,003927 | 5,94 | 0,420 2908—3 | 0,002632 |
| 5,55 | 0,589 6656—3 | 0,003887 | 5,95 | 0,415 9478—3 | 0,002606 |
| 5,56 | 0,585 3227—3 | 0,003849 | 5,96 | 0,411 6049—3 | 0,002580 |
| 5,57 | 0,580 9797—3 | 0,003810 | 5,97 | 0,407 2620—3 | 0,002554 |
| 5,58 | 0,576 6368—3 | 0,003773 | 5,98 | 0,402 9190—3 | 0,002529 |
| 5,59 | 0,572 2939—3 | 0,003735 | 5,99 | 0,398 5761—3 | 0,002504 |
| 5,60 | 0,567 9509—3 | 0,003698 | 6,00 | 0,394 2331—3 | 0,002479 |
| 5,61 | 0,563 6080—3 | 0,003661 | 6,01 | 0,389 8902—3 | 0,002454 |
| 5,62 | 0,559 2650—3 | 0,003625 | 6,02 | 0,385 5472—3 | 0,002430 |
| 5,63 | 0,554 9221—3 | 0,003589 | 6,03 | 0,381 2043—3 | 0,002405 |
| 5,64 | 0,550 5791—3 | 0,003553 | 6,04 | 0,376 8613—3 | 0,002382 |
| 5,65 | 0,546 2362—3 | 0,003518 | 6,05 | 0,372 5184—3 | 0,002358 |
| 5,66 | 0,541 8932—3 | 0,003483 | 6,06 | 0,368 1755—3 | 0,002334 |
| 5,67 | 0,537 5503—3 | 0,003448 | 6,07 | 0,363 8325—3 | 0,002311 |
| 5,68 | 0,533 2074—3 | 0,003414 | 6,08 | 0,359 4896—3 | 0,002288 |
| 5,69 | 0,528 8644—3 | 0,003380 | 6,09 | 0,355 1466—3 | 0,002265 |
| 5,70 | 0,524 5216—3 | 0,003346 | 6,10 | 0,350 8037—3 | 0,002243 |
| 5,71 | 0,520 1785—3 | 0,003313 | 6,11 | 0,346 4607—3 | 0,002221 |
| 5,72 | 0,515 8356—3 | 0,003280 | 6,12 | 0,342 1178—3 | 0,002198 |
| 5,73 | 0,511 4926—3 | 0,003247 | 6,13 | 0,337 7748—3 | 0,002177 |
| 5,74 | 0,507 1497—3 | 0,003215 | 6,14 | 0,333 4319—3 | 0,002155 |
| 5,75 | 0,502 8067—3 | 0,003183 | 6,15 | 0,329 0889—3 | 0,002133 |
| 5,76 | 0,498 4638—3 | 0,003151 | 6,16 | 0,324 7460—3 | 0,002112 |
| 5,77 | 0,494 1209—3 | 0,003120 | 6,17 | 0,320 4031—3 | 0,002091 |
| 5,78 | 0,489 7779—3 | 0,003089 | 6,18 | 0,316 0601—3 | 0,002070 |
| 5,79 | 0,485 4350—3 | 0,003058 | 6,19 | 0,311 7172—3 | 0,002050 |
| 5,80 | 0,481 0920—3 | 0,003028 | 6,20 | 0,307 3742—3 | 0,002029 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 6,21 | 0,303 0313—3 | 0,002009 | 6,61 | 0,129 3135—3 | 0,001347 |
| 6,22 | 0,298 6883—3 | 0,001989 | 6,62 | 0,124 9705—3 | 0,001333 |
| 6,23 | 0,294 3454—3 | 0,001969 | 6,63 | 0,120 6276—3 | 0,001320 |
| 6,24 | 0,290 0024—3 | 0,001950 | 6,64 | 0,116 2847—3 | 0,001307 |
| 6,25 | 0,285 6595—3 | 0,001930 | 6,65 | 0,111 9417—3 | 0,001294 |
| 6,26 | 0,281 3166—3 | 0,001911 | 6,66 | 0,107 5988—3 | 0,001281 |
| 6,27 | 0,276 9736—3 | 0,001892 | 6,67 | 0,103 2558—3 | 0,001268 |
| 6,28 | 0,272 6307—3 | 0,001873 | 6,68 | 0,098 9129—3 | 0,001256 |
| 6,29 | 0,268 2877—3 | 0,001855 | 6,69 | 0,094 5699—3 | 0,001243 |
| 6,30 | 0,263 9448—3 | 0,001836 | 6,70 | 0,090 2270—3 | 0,001231 |
| 6,31 | 0,259 6018—3 | 0,001818 | 6,71 | 0,085 8840—3 | 0,001219 |
| 6,32 | 0,255 2589—3 | 0,001800 | 6,72 | 0,081 5411—3 | 0,001207 |
| 6,33 | 0,250 9159—3 | 0,001782 | 6,73 | 0,077 1981—3 | 0,001195 |
| 6,34 | 0,246 5730—3 | 0,001764 | 6,74 | 0,072 8552—3 | 0,001183 |
| 6,35 | 0,242 2301—3 | 0,001747 | 6,75 | 0,068 5123—3 | 0,001171 |
| 6,36 | 0,237 8871—3 | 0,001729 | 6,76 | 0,064 1693—3 | 0,001159 |
| 6,37 | 0,233 5442—3 | 0,001712 | 6,77 | 0,059 8264—3 | 0,001148 |
| 6,38 | 0,229 2012—3 | 0,001695 | 6,78 | 0,055 4834—3 | 0,001136 |
| 6,39 | 0,224 8583—3 | 0,001678 | 6,79 | 0,051 1405—3 | 0,001125 |
| 6,40 | 0,220 5153—3 | 0,001662 | 6,80 | 0,046 7975—3 | 0,001114 |
| 6,41 | 0,216 1724—3 | 0,001645 | 6,81 | 0,042 4546—3 | 0,001103 |
| 6,42 | 0,211 8294—3 | 0,001629 | 6,82 | 0,038 1116—3 | 0,001092 |
| 6,43 | 0,207 4865—3 | 0,001612 | 6,83 | 0,033 7687—3 | 0,001081 |
| 6,44 | 0,203 1435—3 | 0,001596 | 6,84 | 0,029 4258—3 | 0,001070 |
| 6,45 | 0,198 8006—3 | 0,001581 | 6,85 | 0,025 0828—3 | 0,001059 |
| 6,46 | 0,194 4577—3 | 0,001565 | 6,86 | 0,020 7399—3 | 0,001049 |
| 6,47 | 0,190 1147—3 | 0,001549 | 6,87 | 0,016 3969—3 | 0,001038 |
| 6,48 | 0,185 7718—3 | 0,001534 | 6,88 | 0,012 0540—3 | 0,001028 |
| 6,49 | 0,181 4288—3 | 0,001519 | 6,89 | 0,007 7110—3 | 0,001018 |
| 6,50 | 0,177 0859—3 | 0,001503 | 6,90 | 0,003 3681—3 | 0,001008 |
| 6,51 | 0,172 7429—3 | 0,001488 | 6,91 | 0,999 0251—4 | 0,0009978 |
| 6,52 | 0,168 4000—3 | 0,001474 | 6,92 | 0,994 6822—4 | 0,0009878 |
| 6,53 | 0,164 0570—3 | 0,001459 | 6,93 | 0,990 3393—4 | 0,0009780 |
| 6,54 | 0,159 7141—3 | 0,001444 | 6,94 | 0,985 9963—4 | 0,0009683 |
| 6,55 | 0,155 3712—3 | 0,001430 | 6,95 | 0,981 6534—4 | 0,0009586 |
| 6,56 | 0,151 0282—3 | 0,001416 | 6,96 | 0,977 3104—4 | 0,0009491 |
| 6,57 | 0,146 6853—3 | 0,001402 | 6,97 | 0,972 9675—4 | 0,0009397 |
| 6,58 | 0,142 3423—3 | 0,001388 | 6,98 | 0,968 6245—4 | 0,0009303 |
| 6,59 | 0,137 9994—3 | 0,001374 | 6,99 | 0,964 2816—4 | 0,0009210 |
| 6,60 | 0,133 6564—3 | 0,001360 | 7,00 | 0,959 9386—4 | 0,0009119 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 7,01 | 0,955 5957—4 | 0,0009028 | 7,41 | 0,781 8779—4 | 0,0006052 |
| 7,02 | 0,951 2528—4 | 0,0008938 | 7,42 | 0,777 5350—4 | 0,0005991 |
| 7,03 | 0,946 9098—4 | 0,0008849 | 7,43 | 0,773 1920—4 | 0,0005932 |
| 7,04 | 0,942 5669—4 | 0,0008761 | 7,44 | 0,768 8491—4 | 0,0005873 |
| 7,05 | 0,938 2239—4 | 0,0008674 | 7,45 | 0,764 5061—4 | 0,0005814 |
| 7,06 | 0,933 8810—4 | 0,0008588 | 7,46 | 0,760 1632—4 | 0,0005757 |
| 7,07 | 0,929 5380—4 | 0,0008502 | 7,47 | 0,755 8202—4 | 0,0005699 |
| 7,08 | 0,925 1951—4 | 0,0008418 | 7,48 | 0,751 4773—4 | 0,0005643 |
| 7,09 | 0,920 8521—4 | 0,0008334 | 7,49 | 0,747 1343—4 | 0,0005586 |
| 7,10 | 0,916 5092—4 | 0,0008251 | 7,50 | 0,742 7914—4 | 0,0005531 |
| 7,11 | 0,912 1662—4 | 0,0008169 | 7,51 | 0,738 4485—4 | 0,0005476 |
| 7,12 | 0,907 8233—4 | 0,0008087 | 7,52 | 0,734 1055—4 | 0,0005421 |
| 7,13 | 0,903 4804—4 | 0,0008007 | 7,53 | 0,729 7626—4 | 0,0005367 |
| 7,14 | 0,899 1374—4 | 0,0007928 | 7,54 | 0,725 4196—4 | 0,0005314 |
| 7,15 | 0,894 7945—4 | 0,0007849 | 7,55 | 0,721 0767—4 | 0,0005261 |
| 7,16 | 0,890 4515—4 | 0,0007771 | 7,56 | 0,716 7337—4 | 0,0005209 |
| 7,17 | 0,886 1086—4 | 0,0007693 | 7,57 | 0,712 3908—4 | 0,0005157 |
| 7,18 | 0,881 7656—4 | 0,0007617 | 7,58 | 0,708 0478—4 | 0,0005106 |
| 7,19 | 0,877 4227—4 | 0,0007541 | 7,59 | 0,703 7049—4 | 0,0005055 |
| 7,20 | 0,873 0797—4 | 0,0007466 | 7,60 | 0,699 3620—4 | 0,0005005 |
| 7,21 | 0,868 7368—4 | 0,0007392 | 7,61 | 0,695 0190—4 | 0,0004955 |
| 7,22 | 0,864 3939—4 | 0,0007318 | 7,62 | 0,690 6761—4 | 0,0004905 |
| 7,23 | 0,860 0509—4 | 0,0007245 | 7,63 | 0,686 3331—4 | 0,0004857 |
| 7,24 | 0,855 7080—4 | 0,0007173 | 7,64 | 0,681 9902—4 | 0,0004808 |
| 7,25 | 0,851 3650—4 | 0,0007102 | 7,65 | 0,677 6472—4 | 0,0004760 |
| 7,26 | 0,847 0221—4 | 0,0007031 | 7,66 | 0,673 3043—4 | 0,0004713 |
| 7,27 | 0,842 6791—4 | 0,0006961 | 7,67 | 0,668 9613—4 | 0,0004666 |
| 7,28 | 0,838 3362—4 | 0,0006892 | 7,68 | 0,664 6184—4 | 0,0004620 |
| 7,29 | 0,833 9932—4 | 0,0006823 | 7,69 | 0,660 2754—4 | 0,0004574 |
| 7,30 | 0,829 6503—4 | 0,0006755 | 7,70 | 0,655 9325—4 | 0,0004528 |
| 7,31 | 0,825 3074—4 | 0,0006688 | 7,71 | 0,651 5896—4 | 0,0004483 |
| 7,32 | 0,820 9644—4 | 0,0006622 | 7,72 | 0,647 2466—4 | 0,0004439 |
| 7,33 | 0,816 6215—4 | 0,0006556 | 7,73 | 0,642 9037—4 | 0,0004394 |
| 7,34 | 0,812 2785—4 | 0,0006491 | 7,74 | 0,638 5607—4 | 0,0004351 |
| 7,35 | 0,807 9356—4 | 0,0006426 | 7,75 | 0,634 2178—4 | 0,0004307 |
| 7,36 | 0,803 5926—4 | 0,0006362 | 7,76 | 0,629 8748—4 | 0,0004265 |
| 7,37 | 0,799 2497—4 | 0,0006299 | 7,77 | 0,625 5319—4 | 0,0004222 |
| 7,38 | 0,794 9067—4 | 0,0006236 | 7,78 | 0,621 1889—4 | 0,0004180 |
| 7,39 | 0,790 5638—4 | 0,0006174 | 7,79 | 0,616 8460—4 | 0,0004139 |
| 7,40 | 0,786 2208—4 | 0,0006113 | 7,80 | 0,612 5031—4 | 0,0004097 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 7,81 | 0,608 1601—4 | 0,0004057 | 8,21 | 0,434 4423—4 | 0,0002719 |
| 7,82 | 0,603 8172—4 | 0,0004016 | 8,22 | 0,430 0994—4 | 0,0002692 |
| 7,83 | 0,599 4742—4 | 0,0003976 | 8,23 | 0,425 7564—4 | 0,0002665 |
| 7,84 | 0,595 1313—4 | 0,0003937 | 8,24 | 0,421 4135—4 | 0,0002639 |
| 7,85 | 0,590 7883—4 | 0,0003898 | 8,25 | 0,417 0705—4 | 0,0002613 |
| 7,86 | 0,586 4454—4 | 0,0003859 | 8,26 | 0,412 7276—4 | 0,0002587 |
| 7,87 | 0,582 1024—4 | 0,0003820 | 8,27 | 0,408 3847—4 | 0,0002561 |
| 7,88 | 0,577 7595—4 | 0,0003782 | 8,28 | 0,404 0417—4 | 0,0002535 |
| 7,89 | 0,573 4166—4 | 0,0003745 | 8,29 | 0,399 6988—4 | 0,0002510 |
| 7,90 | 0,569 0736—4 | 0,0003707 | 8,30 | 0,395 3558—4 | 0,0002485 |
| 7,91 | 0,564 7307—4 | 0,0003671 | 8,31 | 0,391 0129—4 | 0,0002460 |
| 7,92 | 0,560 3877—4 | 0,0003634 | 8,32 | 0,386 6699—4 | 0,0002436 |
| 7,93 | 0,556 0448—4 | 0,0003598 | 8,33 | 0,382 3270—4 | 0,0002412 |
| 7,94 | 0,551 7018—4 | 0,0003562 | 8,34 | 0,377 9840—4 | 0,0002388 |
| 7,95 | 0,547 3589—4 | 0,0003527 | 8,35 | 0,373 6411—4 | 0,0002364 |
| 7,96 | 0,543 0159—4 | 0,0003492 | 8,36 | 0,369 2981—4 | 0,0002340 |
| 7,97 | 0,538 6730—4 | 0,0003457 | 8,37 | 0,364 9552—4 | 0,0002317 |
| 7,98 | 0,534 3300—4 | 0,0003422 | 8,38 | 0,360 6123—4 | 0,0002294 |
| 7,99 | 0,529 9871—4 | 0,0003388 | 8,39 | 0,356 2693—4 | 0,0002271 |
| 8,00 | 0,525 6442—4 | 0,0003355 | 8,40 | 0,351 9264—4 | 0,0002249 |
| 8,01 | 0,521 3012—4 | 0,0003321 | 8,41 | 0,347 5834—4 | 0,0002226 |
| 8,02 | 0,516 9583—4 | 0,0003288 | 8,42 | 0,343 2405—4 | 0,0002204 |
| 8,03 | 0,512 6153—4 | 0,0003255 | 8,43 | 0,338 8975—4 | 0,0002182 |
| 8,04 | 0,508 2724—4 | 0,0003223 | 8,44 | 0,334 5546—4 | 0,0002161 |
| 8,05 | 0,503 9294—4 | 0,0003191 | 8,45 | 0,330 2116—4 | 0,0002139 |
| 8,06 | 0,499 5865—4 | 0,0003159 | 8,46 | 0,325 8687—4 | 0,0002118 |
| 8,07 | 0,495 2435—4 | 0,0003128 | 8,47 | 0,321 5258—4 | 0,0002097 |
| 8,08 | 0,490 9006—4 | 0,0003097 | 8,48 | 0,317 1828—4 | 0,0002076 |
| 8,09 | 0,486 5577—4 | 0,0003066 | 8,49 | 0,312 8399—4 | 0,0002055 |
| 8,10 | 0,482 2147—4 | 0,0003035 | 8,50 | 0,308 4969—4 | 0,0002035 |
| 8,11 | 0,477 8718—4 | 0,0003005 | 8,51 | 0,304 1540—4 | 0,0002014 |
| 8,12 | 0,473 5288—4 | 0,0002975 | 8,52 | 0,299 8110—4 | 0,0001994 |
| 8,13 | 0,469 1859—4 | 0,0002946 | 8,53 | 0,295 4681—4 | 0,0001975 |
| 8,14 | 0,464 8429—4 | 0,0002916 | 8,54 | 0,291 1251—4 | 0,0001955 |
| 8,15 | 0,460 5000—4 | 0,0002887 | 8,55 | 0,286 7822—4 | 0,0001935 |
| 8,16 | 0,456 1570—4 | 0,0002859 | 8,56 | 0,282 4393—4 | 0,0001916 |
| 8,17 | 0,451 8141—4 | 0,0002830 | 8,57 | 0,278 0963—4 | 0,0001897 |
| 8,18 | 0,447 4712—4 | 0,0002802 | 8,58 | 0,273 7534—4 | 0,0001878 |
| 8,19 | 0,443 1282—4 | 0,0002774 | 8,59 | 0,269 4104—4 | 0,0001860 |
| 8,20 | 0,438 7853—4 | 0,0002747 | 8,60 | 0,265 0675—4 | 0,0001841 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 8,61 | 0,260 7245—4 | 0,0001823 | 9,01 | 0,087 0067—4 | 0,0001222 |
| 8,62 | 0,256 3816—4 | 0,0001805 | 9,02 | 0,082 6638—4 | 0,0001210 |
| 8,63 | 0,252 0386—4 | 0,0001787 | 9,03 | 0,078 3208—4 | 0,0001198 |
| 8,64 | 0,247 6957—4 | 0,0001769 | 9,04 | 0,073 9779—4 | 0,0001186 |
| 8,65 | 0,243 3527—4 | 0,0001751 | 9,05 | 0,069 6350—4 | 0,0001174 |
| 8,66 | 0,239 0098—4 | 0,0001734 | 9,06 | 0,065 2920—4 | 0,0001162 |
| 8,67 | 0,234 6669—4 | 0,0001717 | 9,07 | 0,060 9491—4 | 0,0001151 |
| 8,68 | 0,230 3239—4 | 0,0001700 | 9,08 | 0,056 6061—4 | 0,0001139 |
| 8,69 | 0,225 9810—4 | 0,0001683 | 9,09 | 0,052 2632—4 | 0,0001128 |
| 8,70 | 0,221 6380—4 | 0,0001666 | 9,10 | 0,047 9202—4 | 0,0001117 |
| 8,71 | 0,217 2951—4 | 0,0001649 | 9,11 | 0,043 5773—4 | 0,0001106 |
| 8,72 | 0,212 9521—4 | 0,0001633 | 9,12 | 0,039 2343—4 | 0,0001095 |
| 8,73 | 0,208 6092—4 | 0,0001617 | 9,13 | 0,034 8914—4 | 0,0001084 |
| 8,74 | 0,204 2662—4 | 0,0001601 | 9,14 | 0,030 5485—4 | 0,0001073 |
| 8,75 | 0,199 9233—4 | 0,0001585 | 9,15 | 0,026 2055—4 | 0,0001062 |
| 8,76 | 0,195 5804—4 | 0,0001569 | 9,16 | 0,021 8626—4 | 0,0001052 |
| 8,77 | 0,191 2374—4 | 0,0001553 | 9,17 | 0,017 5196—4 | 0,0001041 |
| 8,78 | 0,186 8945—4 | 0,0001538 | 9,18 | 0,013 1767—4 | 0,0001031 |
| 8,79 | 0,182 5515—4 | 0,0001523 | 9,19 | 0,008 8337—4 | 0,0001021 |
| 8,80 | 0,178 2086—4 | 0,0001507 | 9,20 | 0,004 4908—4 | 0,0001010 |
| 8,81 | 0,173 8656—4 | 0,0001492 | 9,21 | 0,000 1478—4 | 0,0001000 |
| 8,82 | 0,169 5227—4 | 0,0001477 | 9,22 | 0,995 8049—5 | 0,0000990 |
| 8,83 | 0,165 1797—4 | 0,0001463 | 9,23 | 0,991 4619—5 | 0,0000981 |
| 8,84 | 0,160 8368—4 | 0,0001448 | 9,24 | 0,987 1190—5 | 0,0000971 |
| 8,85 | 0,156 4939—4 | 0,0001434 | 9,25 | 0,982 7761—5 | 0,0000961 |
| 8,86 | 0,152 1509—4 | 0,0001420 | 9,26 | 0,978 4331—5 | 0,0000952 |
| 8,87 | 0,147 8080—4 | 0,0001405 | 9,27 | 0,974 0902—5 | 0,0000942 |
| 8,88 | 0,143 4650—4 | 0,0001391 | 9,28 | 0,969 7472—5 | 0,0000933 |
| 8,89 | 0,139 1221—4 | 0,0001378 | 9,29 | 0,965 4043—5 | 0,0000923 |
| 8,90 | 0,134 7791—4 | 0,0001364 | 9,30 | 0,961 0613—5 | 0,0000914 |
| 8,91 | 0,130 4362—4 | 0,0001350 | 9,31 | 0,956 7184—5 | 0,0000905 |
| 8,92 | 0,126 0932—4 | 0,0001337 | 9,32 | 0,952 3754—5 | 0,0000896 |
| 8,93 | 0,121 7503—4 | 0,0001324 | 9,33 | 0,948 0325—5 | 0,0000887 |
| 8,94 | 0,117 4073—4 | 0,0001310 | 9,34 | 0,943 6896—5 | 0,0000878 |
| 8,95 | 0,113 0644—4 | 0,0001297 | 9,35 | 0,939 3465—5 | 0,0000870 |
| 8,96 | 0,108 7215—4 | 0,0001284 | 9,36 | 0,935 0037—5 | 0,0000861 |
| 8,97 | 0,104 3785—4 | 0,0001272 | 9,37 | 0,930 6607—5 | 0,0000852 |
| 8,98 | 0,100 0356—4 | 0,0001259 | 9,38 | 0,926 3178—5 | 0,0000844 |
| 8,99 | 0,095 6926—4 | 0,0001247 | 9,39 | 0,921 9748—5 | 0,0000836 |
| 9,00 | 0,091 3497—4 | 0,0001234 | 9,40 | 0,917 6319—5 | 0,0000827 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 9,41 | 0,913 2889—5 | 0,0000819 | 9,71 | 0,738 0006—5 | 0,0000607 |
| 9,42 | 0,908 9460—5 | 0,0000811 | 9,72 | 0,778 6577—5 | 0,0000601 |
| 9,43 | 0,904 6031—5 | 0,0000803 | 9,73 | 0,774 3147—5 | 0,0000595 |
| 9,44 | 0,900 2601—5 | 0,0000795 | 9,74 | 0,769 9718—5 | 0,0000589 |
| 9,45 | 0,895 9172—5 | 0,0000787 | 9,75 | 0,765 6288—5 | 0,0000583 |
| 9,46 | 0,891 5742—5 | 0,0000779 | 9,76 | 0,761 2859—5 | 0,0000577 |
| 9,47 | 0,887 2313—5 | 0,0000771 | 9,77 | 0,756 9429—5 | 0,0000571 |
| 9,48 | 0,882 8882—5 | 0,0000764 | 9,78 | 0,752 6000—5 | 0,0000566 |
| 9,49 | 0,878 5454—5 | 0,0000756 | 9,79 | 0,748 2570—5 | 0,0000560 |
| 9,50 | 0,874 2024—5 | 0,0000749 | 9,80 | 0,743 9141—5 | 0,0000555 |
| 9,51 | 0,869 8595—5 | 0,0000741 | 9,81 | 0,739 5712—5 | 0,0000549 |
| 9,52 | 0,865 5166—5 | 0,0000734 | 9,82 | 0,735 2282—5 | 0,0000544 |
| 9,53 | 0,861 1736—5 | 0,0000726 | 9,83 | 0,730 8853—5 | 0,0000538 |
| 9,54 | 0,856 8307—5 | 0,0000719 | 9,84 | 0,726 5423—5 | 0,0000533 |
| 9,55 | 0,852 4877—5 | 0,0000712 | 9,85 | 0,722 1994—5 | 0,0000527 |
| 9,56 | 0,848 1448—5 | 0,0000705 | 9,86 | 0,717 8564—5 | 0,0000522 |
| 9,57 | 0,843 8018—5 | 0,0000698 | 9,87 | 0,713 5135—5 | 0,0000517 |
| 9,58 | 0,839 4589—5 | 0,0000691 | 9,88 | 0,709 1705—5 | 0,0000512 |
| 9,59 | 0,835 1159—5 | 0,0000684 | 9,89 | 0,704 8276—5 | 0,0000507 |
| 9,60 | 0,830 7730—5 | 0,0000677 | 9,90 | 0,700 4846—5 | 0,0000502 |
| 9,61 | 0,826 4300—5 | 0,0000671 | 9,91 | 0,696 1417—5 | 0,0000497 |
| 9,62 | 0,822 0871—5 | 0,0000664 | 9,92 | 0,691 7988—5 | 0,0000492 |
| 9,63 | 0,817 7442—5 | 0,0000657 | 9,93 | 0,687 4558—5 | 0,0000487 |
| 9,64 | 0,813 4012—5 | 0,0000651 | 9,94 | 0,683 1129—5 | 0,0000482 |
| 9,65 | 0,809 0583—5 | 0,0000644 | 9,95 | 0,678 7699—5 | 0,0000477 |
| 9,66 | 0,804 7153—5 | 0,0000638 | 9,96 | 0,674 4270—5 | 0,0000473 |
| 9,67 | 0,800 3724—5 | 0,0000632 | 9,97 | 0,670 0840—5 | 0,0000468 |
| 9,68 | 0,796 0294—5 | 0,0000625 | 9,98 | 0,665 7411—5 | 0,0000463 |
| 9,69 | 0,791 6865—5 | 0,0000619 | 9,99 | 0,661 3981—5 | 0,0000459 |
| 9,70 | 0,787 3435—5 | 0,0000613 | 10,00 | 0,657 0552—5 | 0,0000454 |

| $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ | $x$ | Log. Brigg $e^{-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0,001 | 0,999 5657—1 | 0,006 | 0,997 3942—1 |
| 0,002 | 0,999 1314—1 | 0,007 | 0,996 9599—1 |
| 0,003 | 0,998 6971—1 | 0,008 | 0,996 5256—1 |
| 0,004 | 0,998 2628—1 | 0,009 | 0,996 0913—1 |
| 0,005 | 0,997 8285—1 | | |

(Eingegangen 2. Juni 1906.)

## Berichte.

# Über die Eigenschaften des Aktiniums.

Von **T. Godlewski.**

Literatur.

1. A. Debierne, Sur une nouvelle matière radioactive. C. R. **129**, 593 bis 595, 1899.
2. A. Debierne, Sur un nouvel élément radioactif: l'actinium. C. R. **130**, 906—908, 1900.
3. A. Debierne, Sur du barium radioactif artificiel. C. R. **131**, 333 bis 335, 1900.
4. F. Giesel, Über Radium und radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **35**, 3608 bis 3612, 1902.
5. F. Giesel, Über den Emanationskörper aus Pechblende. Chem. Ber. **36**, 342—347, 1903.
6. A. Debierne, Sur la radioactivité induite provoquée par les sels d'actinium. C. R. **136**, 446—449, 1903.
7. A. Debierne, Sur la production de la radioactivité induite par l'actinium. C. R. **136**, 671—673, 1903.
8. E. Goldstein, Über einige Versuche mit dem Gieselschen Emanationskörper. Verh. d. deutsch. phys. Ges. **5**, 392—403, 1903.
9. A. Debierne, Sur l'émanation de l'actinium. C. R. **138**, 411—413, 1904.
10. F. Giesel, Über den Emanationskörper (Emanium). Chem. Ber. **37**, 1696—1699.
11. E. Rutherford, The Succession of Changes in Radioactive Bodies. Phil. Trans. of the Roy. Soc. of Lond. Ser. A. **204**, 169—219, 1904.
12. J. Hartmann, Über das Spektrum des Emaniumlichtes. Phys. Zeitschr. **5**, 570—571, 1904.
13. Miss H. Brooks, The Decay of the Excited Radioactivity from Thorium, Radium and Actinium. Phil. Mag. 373—384, Sept. 1904.
14. F. Giesel, Über Emanium. Chem. Ber. **37**, 3963—3966, 1904. (Die Arbeiten von Giesel 5, 10 und 14 sind mit neueren Anmerkungen versehen und in diesem Jahrbuch **1**, 345—358, 1904 unter dem Titel: „Untersuchungen über das Emanium (Aktinium)", publiziert worden.
15. A. Debierne, Sur l'actinium. C. R. **139**, 538—540, 1904; Über das Aktinium. Phys. Zeitschr. **5**, 732—734, 1904.
16. F. Giesel, Über Aktinium-Emanium. Phys. Zeitschr. **5**, 822—823, 1904.
17. J. Elster et H. Geitel, Sur la radioactivité des sédiments des sources thermales. Arch. des Scienc. Phys. et Nat. IV, **19**, 1—30, 1905.
18. T. Godlewski, A New Radioactive Product from Actinium. Nature 294—295, Jan. 1905.

19. H. L. Bronson, Radioactive Measurements by a Constant Deflection Method. Amer. Journ. of Sciences **19**, 185—187, Febr. 1905.
20. F. Giesel, Über Emanium. Chem. Ber. **38**, 775—778, 1905.
21. T. Godlewski, Actinium and its Successive Products. Bull. inter. de l'Acad. des Scienc. de Cracovie Apr. 1905, 265—276; Phil. Mag. 35—45, July 1905.
22. O. Hahn und O. Sackur, Die Zerfallskonstante der Emanation des Emaniums und Aktiniums. Chem. Ber. **38**, 1943—1946, 1905.
23. W. Marckwald, Über Aktinium-Emanium. Chem. Ber. **38**, 2264 bis 2268, 1905.
24. S. Meyer und E. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen. IV. Zur Kenntnis des Aktiniums. Wiener Ber. **114**, IIa. Juli 1905, 1147—1158.
25. F. Giesel, Über die „Thor-Aktivität" des Monazits. Chem. Ber. **38**, 2334—2336, 1905.
26. A. Debierne, Sur les gaz produits par l'actinium. C. R. **141**, 383 bis 385.
27. T. Godlewski, On the Absorption of the $\beta$- and $\gamma$-Rays of Actinium. Phil. Mag. 375—379, Sept. 1905.
28. O. Hahn, Über ein neues die Emanation des Thoriums gebendes radioaktives Element. Dieses Jahrb. **2**, 233—266, 1905.
29. A. Debierne, Über einige Eigenschaften des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **7**, 14—16, 1906.

### Die chemischen Darstellungsmethoden.

Wohl bekannt ist die Methode, deren sich Frau und Herr Curie zur Abtrennung des Radiums aus der Pechblende bedient haben. Nachdem die Pechblende vermittels Natriumkarbonat und Schwefelsäure vom Uran befreit wurde, wurden die unlöslichen Sulfate durch Kochen mit konzentrierter Sodalösung in Karbonate verwandelt und durch die Salzsäure größtenteils in Chloride übergeführt. Von dem unlöslichen Rückstand konnte Radium durch weitere Reinigung erhalten werden. Versetzte man die angesäuerte Lösung der Chloride mit Schwefelwasserstoff, so erhielt man Polonium mit Wismut im Niederschlage, doch ein Teil der Körper blieb noch im Filtrat. Im Jahre 1899 hatte Herr Debierne[1]), geleitet durch die Idee, ob es nicht möglich wäre, noch eine neue radioaktive Substanz isolieren zu können, sich speziell eben mit den Körpern beschäftigt, die von der sauren Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff, doch aber durch Ammoniak niedergeschlagen werden.

Der größte Teil der Produkte, die durch Ammoniak gefällt werden, bestand aus den Hydroxyden des Eisens und Aluminiums, dabei waren aber auch in kleinerer Menge vorhanden: *Zn*, *Mn*, *Cr*, *Va*, *Ur*, *Ti*,

*Ni*, *Ta* und von den seltenen Erden *La*, *Di*, *Ce* und die Yttriumerden. Die anfänglich sehr schwache Radioaktivität konzentrierte sich durch Anwendung gewisser Methoden in der Weise, daß zuletzt eine Substanz erhalten werden konnte, welche die analytischen Eigenschaften des Titans besaß und die dabei eine äußerst große Aktivität von ungefähr $10^5$ Uraneinheiten zeigte. Weitere Untersuchungen[2]) haben gezeigt, daß diese Substanz doch nicht allen Reaktionen des Titans folgte. Außer den gewöhnlichen Reaktionen, die gemeinsam für Elemente der Eisengruppe sind, wies Debierne noch auf folgende Methoden hin, die sich speziell günstig zur Konzentration der neuen Substanz erwiesen:

1. Das Fällen der siedenden, schwach mit $HCl$ angesäuerten Lösungen mit Natriumhyposulfit im Überschuß, wobei der Niederschlag die ganze Aktivität enthält.

2. Die Wirkung von Fluorwasserstoff und Fluorkalium auf die frisch gefällten, im Wasser suspendierten Hydroxyde, wobei der lösliche Teil schwach aktiv ist; man kann von ihm das Titan trennen.

3. Das Fällen der neutralen Lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd; der Niederschlag reißt die radioaktive Substanz mit.

4. Das Fällen der unlöslichen Sulfate; bei jeder Fällung reißt das niedergeschlagene Sulfat (z. B. $BaSO_4$) den radioaktiven Körper mit sich, so daß der Niederschlag aktiv erscheint.

Die Oxalsäure fällte die aktive Substanz mit den seltenen Erden zusammen, besonders dann, wenn die letzteren in größerer Menge vorhanden waren.

Durch Anwendung dieser Methoden, welche eher als die Mittel, die zur Reinigung der Substanz führen, als die für den Körper charakteristischen Methoden zu betrachten sind, war Debierne imstande, den Hauptteil der neuen Substanz von der Pechblende abzusondern. Die spektroskopischen Untersuchungen, die von Demarçay ausgeführt wurden, haben bewiesen, daß die Substanz hauptsächlich aus Thorium bestand, mit dem sie auch im analytischen Verhalten, obwohl nicht durchaus in allen Reaktionen, verwandt zu sein schien. Es hat sich ferner ergeben[15]), daß durch Anwendung entsprechender Methoden die aktive Substanz sich am besten an den Cererden konzentrieren läßt. Dieser auf solche Weise gereinigten Substanz, welche eine äußerst intensive und konstante Aktivität äußerte, gab Debierne den Namen Aktinium.

Schon am Anfange seiner Untersuchungen hat Debierne[1]) beobachtet, daß die durch Aktinium emittierten Strahlen dieselben Er-

scheinungen hervorriefen, wie die Strahlen vom Radium oder Polonium. So erregten z. B. die Aktiniumstrahlen die lebhafte Phosphoreszenz von Baryumplatincyanür, beeinflußten die photographische Platte und verursachten die Ionisation der Gase. Ein Teil der Strahlen war [2]) auch im starken magnetischen Felde ablenkbar. Aktinium besaß ferner die Eigenschaft [3]) auf den anderen Körpern, mit denen es eine gewisse Zeit hindurch in der Lösung zusammen verweilte, eine vorübergehende Aktivität zu induzieren. Ebenso wie Radium zeigte auch Aktinium die Fähigkeit, in einem geschlossenen Gefäß eine ganz ausdrückliche und starke induzierte Aktivität zu erregen. In einem elektrischen Felde sammelte sich diese Aktivität hauptsächlich auf der Kathode [7]) und trat in einem mit Luft erfüllten Gefäß auf den Körpern stärker hervor, welche dem Präparat näher waren. Die Ursache der induzierten Aktivität sah Debierne [6]) in den „aktivierenden Ionen", wie er die Emanation zuerst benannte, welche vom Aktinium emittiert werden sollten. Diese aktivierenden Ionen verschwanden aber nach einem Exponentialgesetz äußerst schnell [9]) (in 3,9 Sek. auf die Hälfte) mit der Zeit, indem sie sich in die „induzierenden Ionen" transformierten. Außer dieser so schnell abklingenden Emanation hatte Debierne auch konstatiert [9]), daß von seinen Präparaten eine minimale Menge einer sich langsam umwandelnden Emanation produziert wird, welche später [26]) mit Radiumemanation identifiziert wurde.

Im Jahre 1902 hat Giesel [4]) beobachtet, daß an einigen von Radiumverunreinigungen herstammenden Präparaten, welche eine nur sehr geringe Strahlung besaßen, das Emanieren in der auffallendsten Weise nachgewiesen werden konnte. Die Emanation erregte auf dem Sidotblendschirm ein lebhaftes Phosphoreszenzlicht, das unter dem leisesten Luftstrom sich hin und her bewegte. Durch Blasen konnte die Richtung der Bewegung des Lichtes beliebig verändert werden. „Ladete man den Schirm durch eine Influenzmaschine negativ, so leuchtete er bei Annäherung des in Filtrierpapier gewickelten Präparates hell auf und zwar nicht gleichmäßig, sondern eigentümliche punkt- oder ringförmige Lichtkonzentrationen gebend. Das Leuchten hört auf bei Entfernung des Präparates oder bei Entladung, sowie bei positiver Ladung."

Da kein anderer der zu jener Zeit bekannten Stoffe eine solche Emanation erzeugte, begann Giesel die näheren Untersuchungen des diese Emanation veranlassenden Körpers und seine Forschungen waren von bestem Erfolge gekrönt, indem er den Körper abzuscheiden [5]) imstande war, den er Emanationskörper nannte. Der Emanationskörper

der Pechblende gehört der Gruppe der Cererden oder folgt ihren Reaktionen. Die Gewinnung des Rohmaterials für den Emanationskörper wird am besten durch Kaliumsulfat bewirkt. Zur näheren Bearbeitung nahm Giesel[5]) die vom Radiumbromid und der Hauptmenge des Barymbromids befreite Mutterlauge, die den Emanationskörper in dem am wenigsten durch die Edelerden verunreinigten Zustande enthielt. Die Ammoniakfällung von derselben wurde in Salzsäure gelöst und zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft. Beim Aufnehmen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser hinterblieben mehrere Zentigramme eines unlöslichen Rückstandes, der die wirksamste Substanz lieferte. Von dem Filtrat, das mit Schwefelwasserstoff nur eine minimale bleihaltige Fällung gab, konnte man durch Oxalsäurefällung ca. 2 g der Substanz gewinnen, die beinahe so aktiv war, wie der unlösliche Rückstand. Die folgende Fällung des Filtrates mit Ammoniak, sowie auch die aus Magnesia bestehende durch Ammoniumkarbonat bewirkte Schlußfällung erwiesen sich zwar weniger aktiv, doch erhielt man durch das Abrauchen des eingedampften letzten Filtrates einen minimalen, aber sehr aktiven Rückstand.

Das Oxalat dieser Edelerden löst sich leicht in Salzsäure; die Lösung ist anfänglich orange und wird unter Chlorentwickelung farblos. „Oxalsaures Ammonium extrahiert aus dem Oxalat keine durch Ammoniak fällbare Thormenge. Nach dem Abrauchen des Ammoniumsalzes hinterbleibt eine Spur, die aber nicht aktiver ist, wie das ungelöste Oxalat. Merkwürdigerweise gibt aber das so behandelte Oxalat darnach sehr stark die Emanation."

Das Chlorid kristallisiert leicht ähnlich dem Lanthansalz, ist nach dem Entwässern selbst phosphoreszierend und zeigt die Emanation. Das Sulfat kristallisiert deutlich, doch ist es ohne Phosphoreszenz und Emanation.*)

Was die Konstanz der Aktivität anbelangt, hatte Giesel[10]) bemerkt, daß die Aktivität der festen Salze dieser Edelerden, sobald das Maximum, welches nach etwa einem Monat nach Abscheidung aus der Lösung eintrat, erreicht wurde, keine Änderung mehr erfuhr. Die anfängliche $\beta$-Strahlung war um so geringer, je länger und je verdünnter die Substanz in Lösung gehalten wurde. Auf der anderen Seite aber „hat es sich ergeben, daß alle emanierenden Substanzen, welche nicht den Edelerden zugehören, wie der oben erwähnte Ver-

*) Bezüglich der weiteren einzelnen Reaktionen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

dampfungsrückstand die Magnesium-, Strontium- (event. Baryum-)Fällungen ihre Aktivität und Emanationsfähigkeit allmählich, wenn auch sehr langsam, verlieren". Leider gibt Giesel keine quantitativen Messungen weder für das Anwachsen der Aktivität für Edelerden, noch für das Abklingen im letzteren Fall; er sagt nur, daß das Abklingen ein Jahr und länger in Anspruch nehmen konnte.

Als die wesentliche Verunreinigung des Emanationskörpers betrachtete Giesel[5]) das Lanthan und aus der Intensität seiner Strahlung im Vergleich zu der des Radiums schätzte er den angenäherten Prozentgehalt des Emanationskörpers an dem neuen radioaktiven Element (Emanium) zu etwa 0,1 Prozent. Die Untersuchung des Funkenspektrums des Emanationskörpers, welche die Herren Runge und Precht[10]) ausgeführt haben, hat wirklich bestätigt, daß die Substanz wesentlich aus Lanthan neben wenig Cer besteht. Thorium, Baryum, Radium waren nicht vorhanden. Neue Linien konnten jedoch nicht beobachtet werden.

Das entwässerte Chlorid und Bromid[10]), die selbst phosphoreszieren, zeigten ein diskontinuierliches Phosphoreszenzspektrum, bestehend aus drei Linien vom Rot bis Blaugrün. Die weiteren Untersuchungen dieses Phosphoreszenzlichtes, die Herr Hartmann[12]) ausgeführt hat, haben ergeben, daß die eine stärkste der drei Linien ganz präzis zu $\lambda$ 4885,4 auf photographischem Wege bestimmt werden konnte. Die beiden anderen Linien wurden weniger genau zu $\lambda$ 5300 und $\lambda$ 5909 optisch gemessen. Es schien zuerst möglich, daß diese Linien wirklich dem Emanium, wie Giesel den aktiven Bestandteil des Emanationskörpers nannte, gehören mögen. Weitere Nachforschungen von Giesel selbst haben jedoch gezeigt[20]), daß sie nicht dem Emanium, sondern dem Didym zukommen.

Das beste Mittel zur Konzentration und Anreicherung des Emaniums sieht Giesel neuerdings[20]) „in der Ausnützung der Eigenschaft des Baryumsulfats, beim Mitreißen der Edelerden das Emanium zu bevorzugen. Schon durch eine Operation erhält man ein außerordentlich verstärktes Präparat. Man eliminiert so auch am besten größere Lanthanmengen. Nächstdem hat sich auch fraktionierte Fällung mit Magnesia am besten bewährt; das Emanium ist wie Lanthan am schwersten fällbar. Die Lanthantrennungen sind stets am stärksten, die Didymtrennungen am schwächsten aktiv. Cer nimmt leichter Emanium mit, indessen sind auch die lanthanreicheren Trennungen die aktiveren, die cerreicheren die schwächeren. Je vollkommener Cer bei reineren Präparaten abgetrennt wird, um so lebhafter ist die Eigen-

phosphoreszenz des Chlorides". Obwohl aber die Aktivität in den meisten Fällen dem Lanthan folgt, so ist sie doch nicht daran gebunden; so erhielt z. B. Giesel[25]) aus emaniumhaltigen Cererden durch wiederholte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate das Lanthansalz emaniumfrei, also inaktiv.

Der Grad der Emanationsfähigkeit verschiedener Präparate in derselben chemischen Verbindung stand immer[5]) im Verhältnis zur Intensität ihrer Becquerelstrahlung.

Die Strahlung konnte wenigstens teilweise durch den Magneten abgelenkt werden. Die Emanation konnte, wie oben erwähnt, durch einen Luftstrom fortgeführt werden, der die üblichen Leuchtschirme, am besten einen phosphoreszierenden Zinksulfidschirm zum charakteristischen Szintillationsleuchten brachte. Der Emanation enthaltende Luftstrom entlädt ein Elektroskop momentan. Ein dünner Zelluloidschirm hält die Emanation ab. Auffallend stark zeigte sich die induzierende Wirkung der Substanz, indem alle die Gegenstände, die sich in der Nähe der Substanz befanden, eine starke Aktivität annahmen, die sich insbesondere auf den negativ geladenen Körpern stark ansammelte.

Da ebenso nach dem chemischen Verfahren, wie nach den charakteristischen Phosphoreszenzerscheinungen, wie endlich nach dem Fehlen der Radium- und Thoriumlinien im Spektrum ausgeschlossen werden konnte, daß die Aktivität des Emanationskörpers von Thorium oder Radium herrühren kann, hat Giesel selbst[5]) auf die Möglichkeit der Identität seines Emaniums mit dem Debierneschen Aktinium hingewiesen. Die ganz charakteristischen Phosphoreszenzerscheinungen, die Giesel mit Emanium beobachtet hat, waren zuerst für Aktinium nicht bemerkt worden. Bei seinem Aufenthalte in Paris im Jahre 1904 hat darum Herr Giesel Herrn Debierne vorgeschlagen, an einem von ihm mitgebrachten Sidotblendeschirm die beiderseitigen Präparate zu vergleichen. Es zeigte sich wirklich, daß die beiden Präparate sich ganz gleich verhielten.[14])[15]) Die nähere Untersuchung der Abklingungskonstanten der Umwandlungsprodukte beider Körper hat später die Identität des aktiven Bestandteiles, der in dem Gieselschen Emanationskörper und in den Debierneschen Präparaten enthalten ist, noch genauer bestätigt. Diese Identität werden wir am klarsten sehen, wenn wir die radioaktiven Eigenschaften der beiden Präparate zusammenstellen werden. Die Entscheidung der Frage über die Identität zweier Körper, die in so minimalen Mengen vorhanden sind, daß sie sich sogar der spektroskopischen Untersuchung entziehen, konnte wirklich nur

durch radioaktive Untersuchungen erzielt werden. Bevor wir zum systematischen Vergleich der radioaktiven Eigenschaften beider Körper übergehen, wollen wir ihre Umwandlungsprodukte näher kennen lernen, wobei wir aus dem am Ende ersichtlichen Grunde die „Aktiniumnomenklatur“ beibehalten werden.

## Die Umwandlungsprodukte des Aktiniums.

Die heutzutage allgemein angenommene Umwandlungshypothese nimmt an, wie bekannt, daß die Atome der radioaktiven Elemente einer spontanen Umwandlung unterliegen, indem sie sich in die Atome neuer Produkte transformieren. Jedes der gebildeten Produkte ist für sich ein ganz charakteristisches Element, verbleibt aber als solches nur gewisse Zeit, indem es durch eine neue Umwandlung eine neue Form und Natur gewinnt. Gewöhnlich gelangen diese Produkte in so minimalen Mengen zu unserer Untersuchung, daß sie sich nicht nur der chemisch-analytischen, sondern auch der spektroskopischen Nachforschung entziehen. Im Momente ihrer Transformation aber geben die sich umwandelnden Atome die Strahlen aus, welche die Ionisation der Luft verursachen. Die elektrischen Messungen dieser Ionisation erlauben uns, den Verwandlungen der radioaktiven Atome zufolgen. Die Verwandlung geschieht nach einem Exponentialgesetz mit der Zeit. Sorgfältige Forschungen haben ergeben, daß die Zeit der Transformation eines gewissen Bruchteiles der umwandlungsfähigen Atome von den physikalischen wie chemischen Zuständen, in denen der Körper sich befindet, ganz unabhängig ist, daß also diese Zeit für ein Produkt völlig charakteristisch ist. Die Untersuchung der Natur der emittierten Strahlen, wie noch mehr die Messung der Zeit seiner Transformation zur Hälfte bieten uns die mächtigen Mittel der radioaktiven Analysis, die tausendemal die spektroskopische an Empfindlichkeit übersteigt.

Diese Theorie wurde von Rutherford und Soddy auf Grund ihrer Untersuchungen über die Thoriumradioaktivität entwickelt, indem die beiden Forscher vom Thorium die Substanz *ThX* absonderten. Die relativ große Aktivität von *ThX* fiel nach dem Exponentialgesetz mit der Zeit (in 4 Tagen zur Hälfte), während Thorium, das nach Abscheidung des *ThX* seiner Aktivität größtenteils beraubt war, in demselben Zeitintervall seine Aktivität nach der ergänzenden Kurve zurückgewann. Die Sache wurde durch die Annahme erklärt, daß Thorium stetig *ThX* produziere, welches sich wiederum in ein weiteres Produkt (Emanation) umwandelt. Weitere Forschungen haben gezeigt, daß

das Thoriumatom einer Reihe der Umwandlungen unterliegt: aus Thorium entsteht *ThX**), aus *ThX* die Emanation, welche sich wiederum in *ThA*, dies in *ThB* und *ThB* in *ThC* verwandelt.

Im Jahre 1904 wies Rutherford[11]) darauf hin, daß man auch die Umwandlungsprodukte von Aktinium in eine ganz analoge Reihe ordnen kann. Wir haben schon gesehen, daß Aktinium die Emanation aussendet, von welcher die erregte Aktivität entsteht. Wir werden bald sehen, daß ganz analog wie Thorium, Aktinium ein *AcX* erzeugt, das sich in die Emanation umwandelt, welche sehr rasch stirbt, um das Leben dem *AcA* zu geben, welches sich in *AcB* und dies in *AcC* verwandelt.

Wir wollen nun diese Umwandlungsprodukte und ihre Eigenschaften näher kennen lernen.

### Aktinium *X* (*AcX*).

Wie bekannt, zeigt eine Radiumverbindung, wenn sie aus dem gelösten Zustande in den festen übergeführt wird, am Anfang eine viel geringere Aktivität, als sie später hat. Die Aktivität wächst alsdann während mehrerer Monate, bis sie ein Maximum erreicht, das sie auch behält. Die ganz analoge Erscheinung hat Giesel beim Emanium beobachtet[5])[10]), indem er konstatierte, daß die Aktivität des Emanationskörpers erst etwa einen Monat nach der Abscheidung aus der Lösung seinen maximalen Wert erhielt und erst seit dieser Zeit keine Änderung mehr erfuhr. Um den Einblick zu gewinnen, wie beim Emanium dies Anwachsen der Aktivität zu erklären ist, hat Giesel folgende Versuche angestellt: „Je 5—10 g gut aktiver, etwa ein Jahr gereifter Präparate in Form von Oxyd, gewonnen durch Glühen der Oxalate, wurden in Salzsäure gelöst, die Edelerden und mit ihnen das Emanium durch Ammoniak gefällt und das Filtrat eingedampft. Nach dem Abrauchen des Salmiaks hinterblieb ein sehr geringer Rückstand, der zusammenschmolz und hauptsächlich aus Strontiumchlorid bestand, das intensiv $\beta$-Strahlen und Emanation aussandte“, nicht nur im festen Zustande, sondern auch, sogar filtriert in Wasser gelöst. Wenn aus der Lösung das Strontium als Karbonat gefällt wurde, so sammelte sich die Gesamtaktivität wieder an ihm, während das eingedampfte Filtrat inaktiv war. Die Lösung von Strontiumchlorid gab mit Schwefelwasser-

*) Nach den neuesten Untersuchungen von O. Hahn[28]) ist die Transformation von Thorium in *ThX* nicht unmittelbar: *Th* ist selbst inaktiv und verwandelt sich in Radiothorium, welches erst *ThX* produziert.

stoff eine so geringe Trübung, daß auf einem Miniaturfilter nichts von Niederschlag zu sehen war. Dennoch war seine Aktivität eine sehr kräftige. Es hat sich später[20]) gezeigt, daß diese Schwefelwasserstoff-fällung nach ca. 2 Monaten ihre intensive $\beta$-Strahlung ganz verloren hat.*) Da auch in Emaniumpräparaten die Neubildungen ähnlich wie beim Thor nachgewiesen werden konnten, gab Giesel dieser durch Ammoniak vom Emanium trennbaren Substanz den Namen Emanium $X$.

Unabhängig von Dr. Giesel und noch vor der Publikation seiner diesbezüglichen letzten Arbeit habe ich auf Vorschlag von Professor Rutherford in seinem Institut in Montreal Untersuchungen angestellt[18]), um zu entscheiden, ob es nicht möglich wäre, vom Aktinium ein dem Thorium $X$ analoge Substanz abzutrennen. Die Reihenfolgen der von Rutherford zusammengestellten Umwandlungsprodukte von Thorium und Aktinium waren einander so ähnlich, daß es zu hoffen war**), daß zwischen Aktinium und seiner Emanation ein ähnliches Produkt zu finden sein werde wie $ThX$, welches zwischen Thorium und seiner Emanation in der Thoriumreihe stand. Meine Untersuchungen wurden mit einem Präparat vom Emanationskörper, das vom Professor Giesel dem Montreal-Laboratorium freundlich geliefert wurde, ausgeführt.

Mit Hinsicht auf die große Analogie zwischen Thorium und Aktinium habe ich zur Abscheidung des erhofften Produktes dieselbe Methode angewandt, deren sich Rutherford und Soddy zur $ThX$-Absonderung bedienten. Die Methode war also identisch der eben beschriebenen von Giesel angewandten Ammoniaktrennung. Die Experimente wurden viermal ganz unabhängig ausgeführt[18])[21]) und lieferten in jedem Falle übereinstimmende Resultate. Die $\alpha$-Aktivität der untersuchten Produkte wurde mit einem Quadrantenelektrometer, die $\beta$-Aktivität mit einem empfindlichen Elektroskop gemessen.

In jeder Reihe der Experimente waren ca. 15 Zentigramme des Emanationskörpers (von der Aktivität ca. 300 Uraneinheiten) in verdünnter Salzsäure gelöst. Nachdem Ammoniak im Überschuß hineingetan war, filtrierte man möglichst schnell den entstandenen Niederschlag ab, welcher sofort getrocknet wurde, und hierauf wurde seine Aktivität gemessen. Das eingedampfte Filtrat wurde in einer Platinschale erhitzt bis aller Salmiak abgeraucht entwich; der geringe zurückgebliebene Rückstand hatte eine schwarze Farbe, die beim weiteren

*) Wie wir bald sehen werden, müßte auch die $\alpha$-Aktivität abnehmen.
**) Siehe Rutherford **119**, 190.

Glühen in eine weiße überging. Sobald die Schale kalt wurde, wurde die Aktivität des Rückstandes gemessen.

Es zeigte sich, daß der vom Filtrate bezogene Rückstand, welcher anfänglich sehr intensiv aktiv war, seine Aktivität nach einem Exponentialgesetz mit der Zeit verlor. Auf der anderen Seite aber wurde zwar Aktinium durch die Ammoniakbehandlung unmittelbar nach der Fällung beinahe seiner ganzen $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Aktivität beraubt, doch erhielt es mit der Zeit diese Aktivität zurück nach einer ergänzenden Kurve.

Das radioaktive Verhalten dieser durch Ammoniak vom Aktinium getrennten Substanz ist also völlig dem radioaktiven Verhalten von Thorium $X$ analog und deshalb habe ich ihr den Namen Aktinium $X$ ($AcX$) gegeben.[18])

Die anfängliche Aktivität des Produktes $AcX$ war mehr als hundertmal größer als die des Mutteraktiniums, von dem es abgetrennt wurde. Der absolute Wert dieser Aktivität war in verschiedenen Reihen der Experimente proportional der Menge der Substanz, von der er abgesondert war, er war aber durchaus nicht proportional der Gesamtmasse des in verschiedenen Experimenten vom Filtrate bezogenen Rückstandes. Dies zeigt am besten, daß der Rückstand in Verunreinigungen besteht, zwischen welchen das aktive Produkt $AcX$ nur in unwägbarer Menge vorhanden ist.

Das radioaktive Verhalten des $AcX$ (Kurve $A$) und des vom $AcX$ befreiten Aktiniums (Kurve $B$) ist in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Wie wir sehen, nimmt die Aktivität von $AcX$ im ersten Tage nach der Abscheidung um ungefähr 15 Proz. zu, erreicht da das Maximum und fällt später nach dem Exponentialgesetz $J = J_0 e^{-\lambda t}$ in 10,2 Tagen

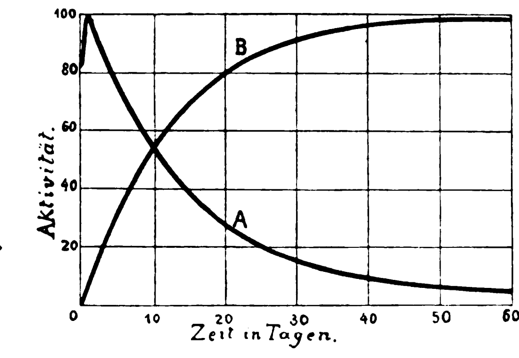



Fig. 1.

zur Hälfte. Auf Grund dieser Zahl berechnet man den Wert der radioaktiven Umwandlungskonstante zu $\lambda = 0{,}068$ (Tag)$^{-1}$.

Nimmt man als Abszissen die Zeiten und als Ordinaten die Logarithmen der entsprechenden Aktivitäten, so sollte man eine Gerade erhalten, deren Neigungswinkel durch die eben angegebene Zahl gegeben ist. Die experimentell erhaltenen Punkte liegen wirklich in dieser Geraden, präzis aber nur dann, wenn man von der wirklich gefundenen Aktivität 2,7 Prozent der initialen Aktivität subtrahiert. Diese 2,7 Prozente bezeichnen also eine Restaktivität, welche nicht oder wenigstens nicht so schnell verschwindet. Es ist denkbar und sehr wahrscheinlich, daß dies kleine Residuum von etwa mit — gefälltem Aktinium herkommt. Es wäre aber auch nicht ausgeschlossen, daß im Falle von Aktinium auch eine Restaktivität analog den langsamen Radiumtransformationen bestätigt werden könnte. Selbstverständlich kann die Frage nur durch weitere zweckmäßige Experimente entschieden werden.

Die Aktivität von Aktinium, von dem *AcX* entfernt wurde, wuchs mit der Zeit nach einer beinahe ergänzenden Kurve. Eine kleine Differenz zwischen der experimentellen und der theoretischen Kurve, die durch die Gleichung $J = J_0(1 - e^{-\lambda t})$ gegeben ist, wobei $\lambda$ denselben Wert wie bei der Abklingungskurve hat, konnte jedoch immer beobachtet werden. Im allgemeinen erwiesen sich immer die Abklingungskurven viel genauer als die Kurven des Anwachsens.

Das initiale Anwachsen der Aktivität von *AcX* unmittelbar nach der Trennung ist auch dem Anwachsen der Aktivität von *ThX* analog. Es erklärt sich durch die Neubildung der Induktionsprodukte, welche, wie wir bald sehen werden, aus dem *AcX* entstehen. Wie die Experimente ergeben haben, sind die Induktionsprodukte von Aktinium löslich in Ammoniak und leicht flüchtig. Beim Fällen des Aktiniums durch Ammoniak gehen sie zusammen mit *AcX* ins Filtrat. Wird aber *AcX* beim Abrauchen des Salmiaks geglüht, dann entweichen die flüchtigen Induktionsprodukte, so daß von den aktiven Körpern nur *AcX* zurückbleibt. Aktinium *X* produziert aber stetig die Emanation, diese verwandelt sich fast momentan in Induktionsprodukte. Die Aktivität der letzteren ist imstande, am Anfang den ziemlich langsamen Verlust von *AcX* mehr als zu kompensieren und die Gesamtaktivität muß zuerst anwachsen.

Auf der anderen Seite aber hat Aktinium nicht nur *AcX*, sondern auch die Induktionsprodukte durch Fällung mit Ammoniak verloren. Die Aktivität muß also von Anfang an anwachsen, nämlich aus

zwei Ursachen: infolge der Neubildung des *AcX* und zweitens infolge der Bildung von Induktionsprodukten, die vom neugebildeten *AcX* entstehen. Infolgedessen erhalten wir eine von Anfang an aufsteigende Kurve, welche keine initiale Aktivitätsverminderung zeigen kann, wie die analoge *ThX*-Regenerationskurve.

Im großen und ganzen ist aber das radioaktive Verhalten vom *AcX* und des von ihm befreiten Aktiniums ganz analog dem Verhalten der Substanz *ThX*. Nur eine sehr charakteristische Differenz wäre hervorzuheben.

Thorium wie Radium haben immer nach der Abscheidung aller ihrer Abkömmlinge eine Radioaktivität von ca. 25 Proz. des ganzen Betrages, die ihnen auf keine Weise abgenommen werden kann. Nach der Umwandlungstheorie repräsentiert diese Aktivität die erste Umwandlung der beiden Elemente. Aktinium, vom *AcX* und von weiteren Produkten befreit, hatte die Aktivität von ungefähr nur 5 Proz. seines Endwertes. Zwar konnte diese Aktivität durch vielmaliges Fällen mit Ammoniak nicht beseitigt werden. Zwischen jeder Fällung aber und der ersten Messung verfloß immer wenigstens eine Stunde (Filtrieren, Abdampfen des Filtrats und Abrauchen des Salmiaks), *AcX* und die Emanation mußten deshalb im Momente der Messung, obwohl in kleiner Menge, vorhanden sein. Andererseits kann die Ammoniaktrennung von *AcX* bei Anwesenheit gewisser Verunreinigungen nicht vollständig sein. Die Kleinheit aber der initialen Aktivität weist hin, daß, wenn die Abscheidung von *AcX* vollständig wäre, im Momente der Trennung das Aktinium, seinem Namen zuwider, inaktiv wäre. Vom Standpunkte der Umwandlungstheorie bedeutet es, daß die Verwandlung von Aktinium in *AcX* eine strahlenlose ist.

Aktinium *X* gibt alle drei Strahlenarten $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$. Und zwar messen wir immer zusammen mit *AcX* auch die Aktivität der Induktionsprodukte, so daß es möglich wäre, nur ihnen die $\beta$- und $\gamma$-Aktivität zuzuschreiben; jedoch weisen die Versuchsbedingungen und zweckmäßig angestellte Experimente daraufhin, daß auch *AcX* selbst die mehr durchdringenden Strahlen gibt. Auch in dieser Hinsicht wäre also Aktinium von anderen radioaktiven Elementen wie Thorium und Radium verschieden, da die letzteren erst in ihren endlichen Umwandlungsstadien die $\beta$- und $\gamma$-Strahlen aussenden.

Die weiteren Untersuchungen wurden unternommen, um zu entscheiden, ob beim Aktinium ähnlich wie beim Thorium die Emanation erst aus *AcX* entsteht. Die zweckmäßig ausgeführten Messungen des relativen Emanationsvermögens haben gezeigt:

1. Daß Aktinium unmittelbar nach der Abscheidung von *AcX* beinahe keine Emanation aussendet.

2. Daß die Geschwindigkeit der Zunahme des Emanationsvermögens des vom *AcX* befreiten Aktiniums dieselbe ist wie die Geschwindigkeit seiner Aktivitätsvermehrung.

3. Daß das Emanationsvermögen von *AcX* mit der Zeit auf dieselbe Weise und mit derselben Geschwindigkeit wie seine Aktivität abklingt.

Diese Tatsache, daß die Emanation von Aktinium erst dann zum Vorschein kommt, wenn *AcX* vorhanden ist und ihre Menge stets der Menge von *AcX* proportional ist, beweist, daß die Emanation ein Abkömmling von *AcX* sein muß und erst aus ihm entsteht.

Wir haben also gesehen, daß vom Aktinium durch Ammoniak das intensiv aktive Produkt *AcX* abgetrennt werden kann. Auf dieselbe Weise wurde dieses Produkt vom Aktinium schon vor einigen Jahren abgetrennt, obwohl man damals (im Jahre 1900) die radioaktiven Erscheinungen ganz anders auffaßte. Wir haben schon oben erwähnt, daß Debierne gezeigt hatte, daß Aktinium die Eigenschaft besitzt, die Aktivität in den anderen Körpern zu induzieren. So z. B. erhielt er[3]) ein aktives Baryumchlorid dadurch, daß er es in einer Aktinium enthaltenden Lösung gewisse Zeit hindurch gelöst hielt. Einen noch größeren Effekt bekam Debierne, wenn er Baryumsulfat aus einer Aktinium enthaltenden Lösung fällte. Aktinium war von dem Niederschlag mitgerissen und nachdem die Produkte wieder in Chloride übergeführt wurden und Aktinium durch Ammoniak entfernt war, war das Baryumchlorid sehr intensiv aktiv, indem seine Aktivität zuweilen Hunderte Uraneinheiten maß. Dies aktivierte Baryum behielt seine Aktivität in allen chemischen Transformationen. Es fraktionierte sich ähnlich dem radiumhaltigen Baryum. Von der wässrigen wie von der Salzsäure enthaltenden Lösung war das kristallisierende Chlorid mehr aktiv als das in Lösung bleibende. Auf solche Weise konnte Debierne die „induzierte Aktivität“ so konzentrieren, daß er die Präparate vom Baryumchlorid von der Aktivität von Tausenden Uraneinheiten erhielt. Diese Aktivität, welche, wie Demarçays Forschungen gezeigt haben, nicht etwa von einer Spur Radium herkommen konnte, nahm mit der Zeit ab, so daß sie nach drei Wochen nur etwa ein Drittel des initialen Wertes betrug.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese künstlich im Baryumchlorid induzierte Aktivität durch anwesendes *AcX* verursacht war, wie es auch neuerdings[29]) von Debierne selbst betont wurde. Die Methode

der Trennung ist auch in der Natur selbst eigentlich identisch mit der, deren sich Herr Giesel und der Verfasser bedient haben.*) Die Halbierungskonstante der Umwandlung würde man nach der oben gegebenen Zeit des Abklingens zu ungefähr 13 Tagen berechnen. Herr Debierne sagt aber selbst[29]), daß die von mir angegebene Periode, die auch von den Herren Meyer und Schweidler[24]) bestätigt wurde, als genauere zu betrachten ist.

Von den betreffenden Experimenten des Herrn Debierne über die durch Aktinium induzierte Aktivität des Baryumchlorids ist jedoch ein Phänomen schwer zu erklären, das ist nämlich die von Debierne beobachtete Erscheinung, daß die Aktivität des aktivierten Baryums von der Zeit abhing, während welcher das Baryum zusammen mit Aktinium in der Lösung war. Die Aktivität sollte desto größer sein, je länger diese Zeit war. Wenn wir die Ursache der Aktivität des Baryumchlorids in mit ihm zurückgebliebenen *AcX* sehen, so ist die Abhängigkeit seiner Aktivierungsgröße von der Zeit seines Aufenthaltes mit Aktinium in der Lösung unverständlich und läßt sich auf Grund unserer heutigen Anschauungen noch nicht erklären. Die Erörterung dieser Frage könnte nur durch weitere Versuche erzielt werden.

Analog zu den eben beschriebenen Versuchen von Debierne gelangte auch Giesel[10]) zum Erhalten von *AcX* dadurch, daß er zu einer Lösung des Emanationskörpers Baryumsalz zusetzte und Baryum mit Schwefelsäure fällte, wobei das Baryumsulfat sich immer stärker aktiv als die Edelerden erwies. Durch fraktionierte Kristallisation des gereinigten Baryumbromids ließ sich schnell die Aktivität steigern. Das entwässerte Salz phosphoreszierte stark und zeigte nach den Angaben von Runge und Precht wieder keine Radiumlinien. Giesel hat sich überzeugt[25]), daß mit dieser Methode, d. i. durch künstliche Baryumsulfatfällung aus neutraler Chloridlösung der Edelerden, die frei von Thor sind, *AcX* vollständig ausgefällt werden kann, so daß nach Fällung der Edelerden durch Ammoniak *AcX* weder in den Hydroxyden noch im Filtrat nachzuweisen war.

## Die Emanation.

Wie wir oben gesehen haben, entsteht vom *AcX* die Emanation. Sie war zuerst[4]) von Giesel an seinem Emanationskörper beobachtet,

*) Es tut mir leid, daß diese Arbeit von Debierne, die schon fünf Jahre vorher geschrieben war, mir zufälligerweise nicht früher bekannt war, weshalb ich sie in meinen früheren betreffenden Arbeiten nicht zitierte.

indem dieser Forscher einige interessante, durch sie bewirkte Phosphoreszenzerscheinungen entdeckte. Giesel[5]) hatte auch beobachtet, daß sie den Anlaß zur starken induzierten Aktivität gibt und im elektrischen Felde zur negativen Elektrode angezogen zu werden scheint. Bald darauf hatte auch Debierne[6]) die Emanation bei seinem Aktinium bemerkt. Er hatte schon am Anfang ausdrücklich betont, daß diese Emanation sich äußerst schnell, schon in wenigen Sekunden umwandeln muß. Ein Jahr später gab Debierne[9]) auch die quantitativen exakten Resultate seiner Messungen der Abklingungskonstante der Emanation.

Die Experimente wurden in der Weise ausgeführt, daß über den festen Körper ein Luftstrom geblasen wurde, der die Emanation in zylindrische Kondensatoren führte. Die durch Emanation verursachte Ionisation wurde in den Kondensatoren gemessen in verschiedenen Distanzen vom Körper, wovon mit Hilfe der bekannten Geschwindigkeit des Luftstromes die Zeit vom Momente des Verlassens des Aktiniums ermittelt werden konnte.

Die auf diese Weise ausgeführten Messungen haben ergeben, daß die Ionisationskraft der Emanation nach einem Exponentialgesetz mit der Zeit abnimmt, indem sie in 3,9 Sek. auf die Hälfte fällt. Diese Zahl, welche für Aktiniumemanation charakteristisch ist, wurde auch neuerdings durch die Versuche von O. Hahn und O. Sackur[22]) bestätigt.

Sehr interessante Untersuchungen der Eigenschaften der Aktiniumemanation sind von Goldstein[8]) geliefert worden. Als Mittel zur Untersuchung der Emanation wurde die Phosphoreszenz der Zinkblende unter der Einwirkung der Emanation benützt.

Es hat sich ergeben, daß die Zinkblende, welche in einem mit Luft erfüllten Gefäße nur in 2 cm Abstand vom Präparat zum Leuchten erregt wurde, in einem evakuierten Gefäß in mehr als einem halben Meter Abstand zu kräftigem Leuchten gebracht wurde. War das Gefäß nicht evakuiert, so war die Maximalintensität, zu der das Leuchten aufstieg, um so stärker, je geringerer Abstand und je kleiner die Gasdichte war; sie erschien auch desto später, je größer die Gasdichte war. Die Sache erklärt sich offenbar durch das schnelle Abklingen der Emanation, die in der Luft nur langsam diffundieren kann und nur in einem leeren Raume größere Strecken noch vor ihrem Sterben durchzusetzen imstande ist. Auf eine ganz ähnliche Erscheinung und diese ihre Erklärung hatte schon früher, wie wir oben erwähnten, Debierne[6]) hingewiesen, indem er zeigte, daß die induzierte Aktivität

von Aktinium nur in einem luftleeren Raume homogen ist, während sie in einem mit Luft gefüllten Gefäße auf den Gegenständen, die näher dem Präparat liegen, stärker zum Vorschein kommt.

Goldstein[8] hat weiter gezeigt, daß der Emanation ein gewisser partieller Druck zugeschrieben werden kann, ein Druck, welcher mit dem wachsenden Volumen abnimmt. Wenn ein evakuiertes Gefäß, welches das Aktiniumpräparat und die von seiner Emanation erregte Zinkblende enthielt, mit dem Rezipienten der Pumpe von demselben Vakuum wie im Gefäße, in Verbindung gesetzt wurde, wurde das Leuchten der Blende viel schwächer. Die Emanation nimmt jetzt den größeren Raum ein, ihre Phosphoreszenz ist nun geringer. Vermindert man wiederum das Volumen der Emanation durch Abtrennung des Rezipienten, so erlangt die Helligkeit bald ihren früheren Wert zurück.

Trennt man das Präparat von der Zinkblende durch Schließen eines zweckmäßig angebrachten Hahnes, so tritt nach etwa zwei Sekunden ein starker Helligkeitsabfall der Blende ein, nach etwa zehn Sekunden ist die Helligkeit nur minimal, nach einer halben Minute ist die Blende schon völlig dunkel. Öffnet man den Hahn wiederum, so leuchtet die Blende hell auf und der ganze Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Auf Grund dieses Versuches wollte Goldstein die Emanation nicht als ein selbständiges Gas betrachten, da in diesem Falle der Raum, wo die Zinkblende war, schnell mit der Emanation gesättigt werden sollte, was das weitere Eindringen neuer Emanation verhindern würde. Berücksichtigt man aber, daß die Emanation sich sehr rapid in die Induktion verwandelt und an den Wänden als fester (nicht mehr als gasförmiger) Körper sich niedersetzt, so fällt dieser Einwurf offenbar fort.

Weitere Versuche von Goldstein bezweckten die Entscheidung der Frage, ob die Emanation des Aktiniums sich nicht kondensieren ließe. An eine Glasröhre waren drei Röhren angeschmolzen, so daß sie zusammen ein ┌┬┐ Stück bildeten. Die eine, sagen wir die erste der vertikalen Röhren enthielt den Emanationskörper, die mittlere war als Kühlraum angewandt, die dritte trug die Zinkblende. Alle Röhren waren stark ausgepumpt. Indem man die mittlere Röhre in die flüssige Luft hineintauchte, beobachtete man, daß das zuerst kräftige Leuchten der Blende sehr matt wurde, was darauf deutete, daß die Emanation in die kühle Röhre stark angezogen war. Daß später, nachdem die Verbindung der beiden letzten Röhren mit Aktinium geschlossen und die flüssige Luft entfernt wurde, keine Verstärkung des Leuchtens zu beobachten war, ist in Hinsicht auf die kurze Lebensdauer der Ema-

nation ganz verständlich. Aus derselben Ursache konnte auch Goldstein in den evakuierten Spektralröhren, in denen die Emanation stundenlang durch Kühlung mit flüssiger Luft konzentriert war, keine merkliche Menge der gasförmigen Emanation erhalten.

Sehr lebhafte Phosphoreszenzerscheinungen an der Glaswand der Röhre, in der die Emanation durch flüssige Luft gekühlt wird, weisen aber andererseits darauf, daß die Emanation wirklich kondensiert wird. Dies Leuchten zeigt sich nicht in den kältesten, in die flüssige Luft eintauchenden Partien des Rohres, sondern in einer nahe dem Niveau der flüssigen Luft gelegenen Zone. Die Breite dieser leuchtenden Zone variiert mit der Weite der gekühlten Röhre, die Intensität des Leuchtens ist desto größer, je enger das Röhrenlumen. Senkt man das Niveau der flüssigen Luft, so senkt sich nach einigen Sekunden auch die leuchtende Zone, bis sie wiederum nahe dem Niveau liegt; beim Heben des Niveaus erlischt die leuchtende Zone und eine entsprechend höhere leuchtet statt ihrer auf.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß die Emanation in einer höheren, als der flüssigen Luft entsprechenden Temperatur sich kondensiert. Kondensiert versetzt sie die Glaswand in lebhafte Phosphoreszenz. Mit Hinsicht auf das äußerst schnelle Absterben der Emanation würde aber dieses Leuchten sehr rasch verschwinden, wenn die neu zugeführte Emanation sich nicht wiederum kondensierte. In den kühlsten Teil der Röhre kann die Emanation nicht gelangen, da sie schon oben kondensiert wird. Hebt man das Niveau der flüssigen Luft, so kondensiert sich die Emanation in einer höheren Zone, deren Temperatur ihrer Kondensationstemperatur entspricht. Die früher leuchtende Zone erlischt aber schnell, da die Emanation sich schnell verbraucht. Senkt man das Niveau der flüssigen Luft, so kann die Emanation tiefer herabsteigen, bis sie die Temperatur ihrer Kondensation erreicht, wo sie das Glas zur Phosphoreszenz erregt. In Hinsicht auf die kurze Lebensdauer der Emanation könnte man sagen, daß nicht die kondensierte, aber die sich kondensierende Emanation die Phosphoreszenz erzeugt.

Nun wissen wir aber, daß aus der Emanation die Induktionen entstehen. Es hat sich auch wirklich gezeigt, daß da, wo die Emanation kondensiert war, die induzierte Aktivität in größerer Menge angehäuft wurde. Goldstein schüttete die Zinkblende in die Röhre hinein, in welcher durch vorheriges Kühlen die Emanation konzentriert und deren Glaswand nach der Entfernung der flüssigen Luft schon ganz dunkel war. Die Blende leuchtete hell auf und behielt stundenlang ihr Leuchten. Das Leuchten erwies sich am stärksten,

wenn die Blende in derjenigen Wandzone lag, die während der Kühlung das Leuchten des Glases zeigte. Auch dieser Versuch bestätigt also die Aussage, daß die Emanation des Aktiniums kondensiert wurde.

Dadurch erhalten wir andererseits ein bequemes Mittel zur Konzentration der induzierten Aktivität. Dieser Konzentrationsmethode haben sich z. B. Hahn und Sackur[22]) in ihren Untersuchungen der induzierten Aktivität von Aktinium bedient.

Wir haben also gesehen, daß die Aktiniumemanation sich wie ein Gas verhält, ein Gas, welchem ein gewisser Druck, der mit der Vergrößerung des Volumens im Sinne des Boyle-Mariotteschen Gesetzes abnimmt, zugeschrieben werden kann, ein Gas, das sich in der höheren als der flüssigen Lufttemperatur kondensieren läßt. Es wäre nun zu fragen, welche Dichte diesem Gase zugeschrieben werden muß.

Im Falle von Radiumemanation gestatteten die Messungen der Diffusionskoeffizienten die Dichte der Emanation mit gewisser Annäherung zu schätzen. Man hat gefunden, daß die Dichte der Radiumemanation beinahe 100 in bezug auf Wasserstoff sein soll. Für Aktinium wurden solche Experimente nicht ausgeführt, ihre Ausführung wäre auch äußerst schwer. Herr Hahn[28]) hat aber bemerkt, daß die Lumineszenz der Blende unter der Einwirkung der Aktiniumemanation viel schneller erscheint, wenn die Blende sich über dem Präparat befindet, als im Falle, wenn sie unter ihm ist. Dies führt zum Schluß, daß man die Lumineszenz einem Aufsteigen des Gases zuschreiben muß, des Gases, welches also leichter als die Luft wäre. Im Zusammenhalt mit so großer Dichte der Radiumemanation ist dieser Umstand äußerst merkwürdig. „Mais on doit tenir," sagt Ramsay*) darüber, „compte des faits; et il est certain que cette émanation monte, et que son ascension ne peut avoir pour cause la chaleur qui sans doute se dégage de la préparation de l'actinium."

## Die Induktionen.

Wir haben gesehen, daß die Emanation von Aktinium sich sehr schnell mit der Zeit umwandelt, um der induzierten Aktivität das Leben zu geben. Die Träger der letzteren wandern im elektrischen Felde zur Kathode, sie müssen also positive Ladung haben. Sie entstehen aus der Emanation, deren Atome im Momente ihrer Transformation je ein positiv geladenes $\alpha$-Partikel fortschleudern. Die Tatsache, daß die Träger der induzierten Aktivität von Aktinium sich

---

*) Ramsay, Comptes Rendus du Premier Congrès international pour l'Étude de la Radiologie 1905, p. 118.

dessen ungeachtet so benehmen, als ob sie eine positive Ladung hätten, könnte auf dieselbe Weise, wie in analogen Fällen beim Radium und Thorium, erklärt werden. Miß Slater*) hat neuerdings bewiesen, daß die Radium- und Thoriumemanationsatome außer den $\alpha$-Partikeln auch langsam sich bewegende Elektronen aussenden, wodurch sie größere positive Ladungen gewinnen, als sie durch Entsendung der positiv geladenen $\alpha$-Partikel verloren haben. Die Wanderung der Träger der induzierten Aktivität des Aktiniums zur Kathode weist darauf hin, daß diese Erscheinung auch im Falle der Aktiniumemanation zum Vorschein kommt.

Debierne hat bemerkt[7]), daß die Träger der erregten Aktivität von Aktinium im magnetischen Felde im entgegengesetzten Sinne wie die Kathodenstrahlen abgelenkt zu werden scheinen. Seine Versuche sind später von Meyer und Schweidler wiederholt worden, die zu diesem Zwecke ein starkes magnetisches Feld von ca. $10^4$ C.G.S. gebraucht haben. Diese Versuche haben jedoch ein negatives Resultat geliefert, so daß die beiden Forscher zur Überzeugung gekommen sind, daß „die bald im Debierneschen Sinne, bald im entgegengesetzten oder auch gar nicht auftretenden Wirkungen nicht auf das Magnetfeld, sondern auf durch zufällige Umstände bedingte Luftströmungen oder nicht ganz symmetrische Aufstellung usw., die bei dem raschen Absterben der Emanation sehr einflußreich sein müssen, zurückzuführen sind.“

Ganz effektvolle Phosphoreszenzerscheinungen unter der Einwirkung der Emanation und der induzierten Aktivität des Aktiniums hat Giesel[5]) mit seinen Präparaten erhalten. Legte man das Präparat in eine zylindrische einseitig geschlossene Metallhülse, die in einer Entfernung von 5 bis 10 cm gegenüber einem mit der Influenzmaschine negativ geladenem Zinksulfidschirm mit der Öffnung nach unten gehalten wurde, so entstand ein verkleinertes Phosphoreszenzbild der Öffnung der Kapsel auf dem Schirm. Das Bild war am Rande heller als in der Mitte, war desto heller, je kleiner die Öffnung der Kapsel und desto kleiner, je größer die Entfernung der Kapsel vom Schirme, als ob eine „Zusammenschnürung“ stattfände. Ein mit der Erde verbundener Konduktor, genähert dem Bilde, stieß es infolge seiner positiven Influenzladung ausdrücklich ab; das Bild wurde je nach der Gestalt des Leiters deformiert und wich ihm auf 1—2 cm aus. Das Phosphoreszenzbild

*) Miß Slater, On the Emission of Negative Electricity by Radium and Thorium Emanations. Phil. Mag. Okt. 1905, p. 460.

leuchtete noch längere Zeit, wenn auch schwächer, nach, wenn die Kapsel entfernt war und seine Lage wurde dann nicht mehr durch den Luftstrom beeinflußt.

Die exakten Messungen der Umwandlungszeit der induzierten Aktivität wurden zuerst von Debierne[9]) ausgeführt und haben eine Halbierungskonstante von 40 Minuten ergeben.

Rutherford[11]) hat auf Grund der von Miß Brooks[13]) ausgeführten Messungen die induzierte Aktivität näher analysiert. Die Experimente haben gezeigt, daß die Abnahme der Aktivität nur im Fall, wenn der Körper, an dessen Oberfläche die induzierte Aktivität gesammelt war, durch eine längere Zeit der Wirkung der Emanation ausgesetzt wurde, sich durch eine einfache Exponentialkurve darstellen läßt. Wenn dagegen die Zeit des Induzierens kürzer ist, so stellt sich der Anfang der Abklingungskurve ganz anders vor. Ebenso wie im Falle des Thoriums beobachtet man dann (nach der kurzen Expositionszeit) zuerst ein Anwachsen der Aktivität, welche erst nach ca. 8 Minuten ein Maximum erreicht und erst nach einer gewissen Zeit darauf, mit der Zeit nach einem einfachen Exponentialgesetz abnimmt. Dies initiale Anwachsen der Aktivität (s. Fig. 2) wird durch die Annahme erklärt, daß das aus Aktiniumemanation entstandene aktive Produkt zwei Umwandlungen unterliegt, von denen die eine eine strahlenlose und nur die andere die aktive ist. Beide Umwandlungen geschehen nach einem Exponentialgesetz, jeder entspricht ein anderer Wert der charakteristischen radioaktiven Konstante. Wenn die Expositionszeit eine sehr kurze ist, so ist die Aktivität unmittelbar nach dem Entfernen des Körpers vom Emanationsraum nur eine minimale, da auf dem Körper beinahe nur das erste strahlenlose Produkt liegt. Dieses Produkt gibt aber einem zweiten aktiven Produkt das Leben und im Maß, als dieses zweite gebildet wird, muß die Aktivität des ganzen anwachsen.

Die allgemeine Theorie der Umwandlungen läßt theoretisch ableiten, daß, wenn wir mit $\lambda_1$ und $\lambda_2$ die Konstanten der beiden Umwandlungen bezeichnen, mit $J_T$ die maximale nach der Zeit $T$ erreichte Aktivität, so wird die der Menge der anwesenden noch nicht umgewandelten Partikeln des zweiten Produktes proportionale Aktivität $J_t$ nach der beliebigen Zeit $t$, durch die Gleichung gegeben

$$J_t = J_T \frac{e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t}}{e^{-\lambda_2 T} - e^{-\lambda_1 T}}.$$

Die eine der Umwandlungskonstanten $\lambda$ können wir direkt dem

Experimente entnehmen, indem wir die Abnahme der Aktivität nach hinreichend langer Expositionszeit beobachten. Diese Abnahme wird, wie oben gesagt, durch eine einfache Exponentialkurve gegeben. Indem wir die so gefundene Konstante in die obige Gleichung einsetzen, in welcher die Werte von $J_t$, $J_T$ und $T$ der Kurve, welche die induzierte Aktivität nach sehr kurzer Expositionszeit darstellt, entnommen sind, können wir den Wert der zweiten Konstante $\lambda$ ohne weiteres berechnen. Wenn wir die beiden Konstanten kennen, so können wir immer die Aktivität nach der beliebigen Zeit $t$ aus der einfachen Gleichung

$$J_t = A\left(e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t}\right)$$

berechnen, wobei die Aktivität in den Prozenten der Maximalaktivität ausgedrückt wird, wenn wir für den Proportionalfaktor den Wert

$$A = \frac{100}{e^{-\lambda_2 T} - e^{-\lambda_1 T}}$$

einsetzen.

Nun ist aber hervorzuheben, daß die obigen Gleichungen, die uns die Aktivität nach der beliebigen Zeit geben, mit Hinsicht auf $\lambda_1$ und $\lambda_2$ völlig symmetrisch sind. In bezug darauf können wir nicht entscheiden, welche der beiden Konstanten der strahlenlosen und welche der strahlenden Umwandlung entspricht. Die Entscheidung konnte, wie im Fall von Thorium, nur durch andere Versuche gefunden werden.

Bevor wir dazu übergehen, wollen wir die Zahlenwerte kennen lernen. Miß Brooks[13]) hatte gefunden, daß die induzierte Aktivität von Aktinium (sie hat gearbeitet mit dem Gieselschen Emanationskörper), wenn der induzierte Körper längere Zeit im Emanationsraum exponiert wurde, nach einem einfachen Exponentialgesetz abnimmt, indem sie in 41 Minuten auf die Hälfte sinkt. Das gibt den Wert $\lambda_1 = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ Sek$^{-1}$. Aus den gefundenen Kurven für kurze Expositionszeit berechnete man den Wert der anderen Konstante zu $\lambda_2 = 7{,}7 \cdot 10^{-3}$ Sek$^{-1}$, was die Zeit der halben Umwandlung zu 1,5 Minuten ergibt.

Die weiteren Untersuchungen haben die genaueren Werte geliefert. Bronson[19]) fand durch die Anwendung einer sehr präzisen Messungsmethode (constant Deflection Method) den Wert für die Abklingungskonstante nach langer Expositionszeit von 35,7 Minuten; dieser Zeitperiode entspricht der Wert der Konstante $\lambda_1 = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ Sek$^{-1}$. Nun kann die induzierte Aktivität nach einer sehr kurzen Expositionszeit durch die in Fig. 2 gegebene Kurve dargestellt werden, welche Rutherford*) nach Bronsons Versuchen angibt. Durch den Vergleich der

*) Rutherford, Radioactivity, 2. Edition 1905, p. 367.

oben gegebenen Gleichung mit dieser experimentell erhaltenen Kurve ermittelt man den Wert $\lambda_2 = 5{,}4 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{Sek}^{-1}$, was einer Halbierungskonstante von 2,15 Minuten entspricht. Ähnliche Kurven, von denen wenig differierende Konstanten berechnet werden können, sind in der letzten Zeit von Meyer und Schweidler[24]) gegeben worden.

Auf diese Weise können die Werte der beiden Konstanten ermittelt werden. Die Entscheidung, welche von ihnen der strahlenden und welche der aktiven Umwandlung entspricht, wurde auf Grund der Experimente von Miß Brooks[13]) über die Elektrolyse der Induktionen ermöglicht. Miß Brooks hatte die auf einer Platinplatte angehäufte induzierte Aktivität in Salzsäure gelöst und die Lösung elektrolysiert. Die Aktivität sammelte sich größtenteils an der Kathode und fiel mit der Zeit exponentiell in 1,5 Minuten zur Hälfte. Diese Zeit ist wenig

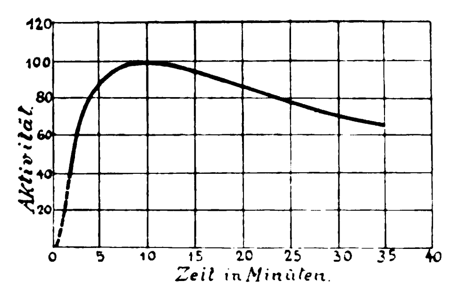



Fig. 2.

verschieden von der oben aus den Kurven berechneten Zeit und zeigt hiermit, daß die schnellere Umwandlung aktiv ist; mit Hinsicht auf die Theorie ist also die mehr langsame Transformation (in 35,7 Min.) als strahlenlose zu betrachten.

Meyer und Schweidler[24]) trennten die beiden Induktionen auch durch Erhitzung. Ein aktiviertes Blech hat durch Erhitzung bis zu 200° seine Aktivität kaum merklich verändert. Wenn man es aber zur hellen Rotglut erhitzte, so wurde die Aktivität beträchtlich vermindert und der weitere Verlauf des Abklingens stark beschleunigt. Die Tangenten der Kurven, die den Zeiten unmittelbar nach der Erhitzung entsprechen, ergaben die Halbierungskonstanten von 1,4 bis 1,6 also im Mittel 1,5 Minuten, was mit der Trennung durch Elektrolyse in bester Übereinstimmung ist.

Fassen wir alle diese Ergebnisse noch einmal zusammen, so sehen wir

1. daß das von der Emanation entstehende Produkt, das wir nach Rutherford *AcA* nennen wollen, keine Strahlen gibt und in 35,7 Minuten zur Hälfte transformiert wird;

2. daß das von *AcA* entstehende aktive Produkt in 1,5 (bez. bis zu 2,15) Minuten zur Hälfte transformiert wird.

Die Aktiniuminduktion emittiert neben den $\alpha$- auch $\beta$- und $\gamma$-Strahlen, wie mehrere Versuche zeigten.*)

Die Messungen der Abnahme der induzierten Aktivität des Aktiniums mit der Zeit wurden von vielen Forschern mehrere Male ausgeführt. Sehr bemerkenswert ist es, daß für die Abklingungskonstante (der langsameren Umwandlung) Werte gefunden wurden, deren Differenzen die Beobachtungsfehler weit überschreiten.

Die folgende Tabelle stellt uns die Ergebnisse dieser zahlreichen Messungen zusammen, indem sie die gefundenen Halbierungskonstanten von *AcB* angibt.

| | | |
|---|---|---|
| Debierne[9]) (Aktinium) . . . . . . . . | 40 | Min. |
| Miß Brooks[13]) (Emanationskörper) . . . | 41 | „ |
| Elster und Geitel[17]) (Emanationskörper) . | 34,4 | „ |
| Bronson[19]) (Emanationskörper) . . . . . | 35,7 | „ |
| Godlewski[21]) (Emanationskörper $\beta$-Str.) . | 36 | „ |
| Meyer und Schweidler[24]) (Aktinium) 36,1, 36,7 37,0, 33,1, 31,8, 36,4, 37,5, 37,9, 34,6, 37,3 im Mittel . . . | 35,8 | „ |
| Hahn und Sackur[22]) (Aktinium) 36,0, 36,2, 36,2 37,0, 37,2 im Mittel**) . . | 36,5 | „ |
| Hahn und Sackur[22]) (Emanationskörper) | 36,3 | „ |
| 36,3, 36,5 im Mittel**) . . | 36,4 | „ |
| Debierne[22]) (Aktinium) . . . . . . . . | 36 | „ |

Obwohl wir im Mittel den Wert 35,7 oder rund 36 Minuten als den wahrscheinlichsten annehmen können, so zeigt doch diese Zusammenstellung, daß die Differenzen zuweilen sehr groß sind. Nur weitere systematische Forschungen werden die Sache erklären können.

In der Transformation von *AcB* sehen wir heute das letzte bekannte Umwandlungsstadium der Aktiniumreihe. Ob weitere Umwand-

---

*) Siehe 5, 21, 24.

**) Hahn und Sackur erhielten zuweilen in beiden Fällen aus unbekannten Gründen die Werte bis auf 40 Min.

lungen noch zustande kommen, können wir bis heutzutage nicht sicher aussagen. Meyer und Schweidler[24]) haben jedoch bemerkt, daß ein Eisenbecher, der 48 Tage lang durch Aktiniumemanation aktiviert worden war und unmittelbar nach der Entfernung eine starke induzierte Aktivität äußerte, nach längerem Stehen eine Radioaktivität von ca. 0,03 Proz. erwies und diese monatelang behielt. Die beiden Forscher fühlen sich berechtigt, die eventuell denkbare Verunreinigung durch Radium als ausgeschlossen anzusehen. Ob wir hier wirklich mit einem solchen Residuum, wie im Falle vom Radium, zu tun haben, werden die künftigen Experimente entscheiden.

Was die Elektrolyse von Aktiniuminduktionen anbelangt, will ich noch auf ein interessantes, obwohl noch nicht sicher aufgeklärtes Experiment von Giesel[10]) hinweisen. Giesel hat, wie wir oben erwähnten, durch Ammoniaktrennung *AcX* zusammen mit Strontiumchlorid abgeschieden. Wenn dies Strontiumchlorid in Wasser gelöst und elektrolysiert wurde, erhielt man auf der Platinkathode einen kaum sichtbaren gelblichen Anflug, der intensiv $\alpha$- und $\beta$-Strahlen emittierte. Auch die Platinanode, an der äußerlich nichts bemerkbar war, war so aktiv, daß sie die Leuchtschirme noch gut erregte, doch erheblich geringer als die Kathode. Die Aktivität der beiden Elektroden war „schon am nächsten Tage fast auf Null gesunken". Leider wurde die Abnahme der Aktivität mit der Zeit nicht quantitativ gemessen, weshalb wir auf die sichere Erklärung dieses Phänomens verzichten müssen. Die große Geschwindigkeit dieser Aktivitätsabnahme, wie auch der Umstand daß die Elektroden keine Emanation zeigten, läßt aber vermuten, daß durch diese Elektrolyse der *AcX*-haltigen Lösung auf den Elektroden eine der Induktionen abgeschieden wurde. Nur aber durch exakte Messungen der Aktivitätsabnahme kann diese Tatsache festgestellt werden.

## Die Natur der Aktiniumstrahlen.

Über die $\alpha$-Strahlen von Aktinium ist nur wenig bekannt. Wir wissen nur, daß sie vom *AcX*, von der Emanation und von *AcB* ausgesandt werden.

Das Durchdringungsvermögen der $\beta$- und $\gamma$-Strahlen von Aktinium wurde näher vom Verfasser[27]) studiert.

Die Messungen wurden mit einem Präparat des Emanationskörpers vermittels eines empfindlichen Elektroskops ausgeführt. Der Boden des Elektroskops (Typus C. T. R. Wilson) war entfernt und

durch eine 0,08 mm dicke Aluminiumplatte ersetzt, welche alle $\alpha$-Strahlen absorbierte. Die flache Schale, die auf ihrem Boden 2 g der aktiven Substanz trug, wurde mit einer dünnen Glimmerplatte geschlossen, unter das Elektroskop gestellt und mit den Metallplatten, deren Absorptionsvermögen zu messen war, bedeckt.

Die Resultate sind durch die Fig. 3 graphisch veranschaulicht. Die Ordinaten der Kurven geben die Logarithmen der in Prozenten der totalen $\beta$-Aktivität, die Abszissen die Dicke des absorbierenden Metalls.

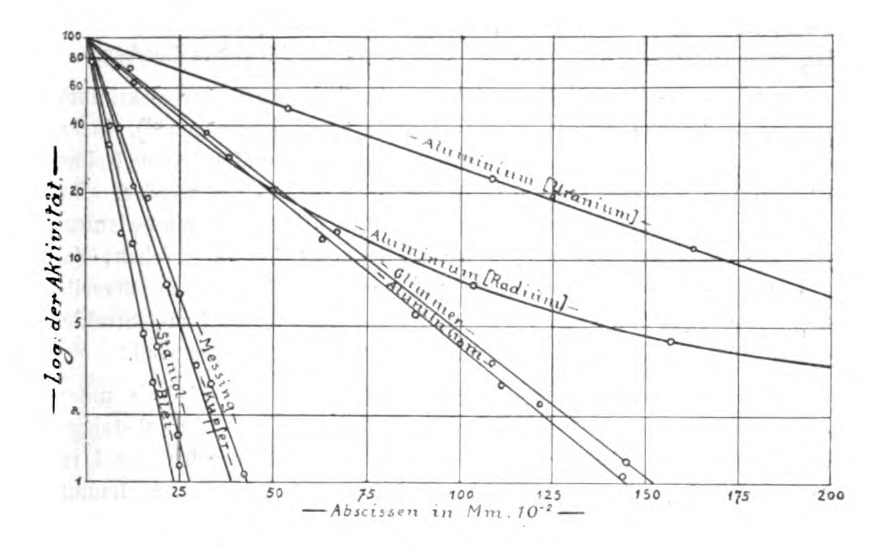



Fig. 3.

Zum Vergleich wurde auch die Absorption der $\beta$-Uranium- und Radiumstrahlen gemessen und die Resultate sind in derselben Figur gegeben. Wie aus der Figur zu ersehen ist, liegen die experimentell erhaltenen Punkte auf Geraden. Und in der Tat war die Gleichung $J = J_0 e^{-\lambda X}$, wo $X$ die Dicke des Metalls bedeutet, streng anwendbar, sogar im Fall, wenn $J$ kleiner als 1 Proz. von $J_0$ war, wenn also die Aktivität mehr als zu einem Hundertstel Betrag reduziert wurde. Dies weist darauf hin, daß die $\beta$-Strahlen von Aktinium homogen sind und ihr Durchdringungsvermögen von der im absorbierenden Körper von ihnen durchgesetzten Strecke unabhängig ist. Für

die Absorptionskonstante erhalten wir also einen konstanten bestimmten Wert.

Im Falle von Radium, wie wir aus der Figur ersehen, wie auch zahlreiche Experimente anderer Forscher ergeben haben, verhält sich die Sache anders. Die Aktivität fällt nicht nach dem einfachen Exponentialgesetz und der Wert der Absorptionskonstante sinkt schnell mit der durchsetzten Dicke.

Auf diese Homogenität der Aktinium-$\beta$-Strahlen wies auch in letzterer Zeit Debierne[29]) auf Grund seiner Beobachtungen hin. Er hat auch konstatiert, daß die $\beta$-Aktiniumstrahlen im magnetischen Felde keine Dispersion zeigen, wie es bei Radium-$\beta$-Strahlen der Fall ist, sondern scharfe und schmale abgelenkte Strahlenbündel geben.

Die zweite sehr charakteristische Eigenschaft der Aktinium-$\beta$-Strahlen ist ihr relativ kleines Durchdringungsvermögen[27]), indem sie mehr als zweimal leichter als die Uranium- und beinahe dreimal leichter als die mittleren $\beta$-Radiumstrahlen absorbiert werden. Das Durchdringungsvermögen der Radiumstrahlen variiert dagegen bedeutend mit der durchsetzten Dicke. Aus der Figur 3 ist zu ersehen, daß der Anfang der Radium- und Aktiniumabsorptionskurven derselbe ist, was zeigt, daß die am wenigsten durchdringenden Radium-$\beta$-Strahlen von derselben Natur, wie die sämtlichen Aktiniumstrahlen sind.

Die Werte der Absorptionskonstanten $\lambda$ für verschiedene untersuchte Substanzen, sowie auch die berechneten Dicken $L$ der Substanzen, welche die Hälfte der Strahlen absorbieren, sind in der Tabelle I zusammengestellt. Zum Vergleich sind analoge Werte für Radium

Tabelle I.

| Absorbierende Substanz | Aktinium | | | Uranium | | | Radium | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $L$ in $10^{-2}$ mm | $\lambda^{-1}$ cm | $\frac{\lambda}{d}$ | $L$ in $10^{-2}$ mm | $\lambda^{-1}$ cm | $\frac{\lambda}{d}$ | $L$ in $10^{-2}$ mm | $\lambda^{-1}$ cm | $\frac{\lambda}{d}$ |
| Aluminium | 21,2 | 32,7 | 12,9 | 49,5 | 14,0 | 5,4 | 59,7 | 11,6 | 4,30 |
| Glimmer | 21,0 | 33,0 | 12,0 | 40,3 | 17,2 | 5,1 | 64,2 | 10,8 | 3,94 |
| Messing | 6,5 | 108 | 13,1 | — | — | — | — | — | — |
| Kupfer | 6,3 | 110 | 12,8 | 11,6 | 6,0 | 7,0 | 14,1 | 49,2 | 5,50 |
| Stanniol | 4,5 | 154 | 15,7 | — | — | — | — | — | — |
| Blei | 4,25 | 163 | 14,1 | 5,6 | 122 | 10,8 | 11,1 | 62,5 | 5,78 |

und Uranium nach den Messungen von Rutherford und Strutt gegeben.

Die berechneten Werte $\frac{\lambda}{d}$, wo $d$ die Dichte bedeutet, zeigen, daß das Dichteabsorptionsgesetz von Lenard in gewisser Annäherung anwendbar ist, sogar besser für Aktinium, als für Radium oder Uranium.

Die Emission von $\gamma$-Strahlen wurde auch konstatiert. Das Verhältnis der durch die $\beta$- zu der durch die $\gamma$-Strahlen erregten Ionisation war ungefähr 300.

Die Absorptionsmessungen haben gezeigt, daß die Aktivität der $\gamma$-Strahlen mit der Dicke des durchgesetzten Metalls präzis nach einem Exponentialgesetz abnahm bis ungefähr 30 Proz. des initialen Wertes. Die Abnahme der Aktivität unterhalb 30 Proz. des initialen Wertes konnte infolge der Kleinheit des Effektes nicht verfolgt werden. Um zu zeigen, ob die $\gamma$-Strahlen vollständig homogen sind oder ob ihr Durchdringungsvermögen, wie im Fall von Radium, mit der durchsetzten Dicke zunimmt, sollen die Messungen mit einem stärkeren Präparat, als der Verfasser gebrauchte (ca. 300 Uraneinh.), wiederholt und weitergeführt werden.*)

Ebenso wie die $\beta$-, zeichnen sich auch die $\gamma$-Strahlen von Aktinium durch das ungewöhnlich kleine Durchdringungsvermögen aus, indem sie 5 bis 10mal leichter absorbiert werden, als die mehr durchdringenden Radium-$\gamma$-Strahlen, wie die folgende Tabelle zeigt. Zum Vergleich sind die entsprechenden, den Experimenten von McClelland entnommenen Werte für Radium-$\gamma$-Strahlen beigegeben. $L$ bedeutet, wie früher, die Dicke des Metalls, die die Hälfte der Strahlen absorbiert.

Tabelle II.

| Absorbierende Substanz | Aktinium | | | Radium weniger durchdringend | | | Radium mehr durchdringend | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $L$ in mm | $\lambda^{-1}$ cm | $\frac{\lambda}{d}$ | $L$ in mm | $\lambda^{-1}$ cm | $\frac{\lambda}{d}$ | $L$ in mm | $\lambda^{-1}$ cm | $\frac{\lambda}{d}$ |
| Eisen | 5,70 | 1,23 | 0,16 | — | — | — | — | — | — |
| Zink | 5,60 | 1,24 | 0,17 | 24,6 | 0,28 | 0,039 | 28,9 | 0,24 | 0,033 |
| Blei | 1,92 | 3,62 | 0,31 | 10,8 | 0,64 | 0,056 | 15,8 | 0,44 | 0,037 |

*) Auf die Möglichkeit einer solchen Inhomogenität der $\gamma$-Strahlen von Aktinium habe ich schon in meiner eben zitierten Arbeit auf Grund einiger Beobachtungen, die ich jedoch für zu wenig genau betrachtete, verwiesen.

Die gegebenen Werte von $\frac{\lambda}{d}$ zeigen, daß die Absorption von $\gamma$-Strahlen des Aktiniums der Dichte des absorbierenden Mediums nicht proportional zu sein scheint.

## Die Produktion von Helium durch Aktinium.

Eines der interessantesten Ergebnisse der radioaktiven Untersuchungen war die Erhaltung des Heliums aus Radiumemanation, was die Transformation der Materie so sichtbar vor die Augen stellte. Man hatte zuerst angenommen, daß Helium das letzte Umwandlungsprodukt des Radiums ist. Mit Hinsicht aber auf die langsamen Umwandlungen der weiteren Radiumabkömmlinge, von denen z. B. *RaD* 40 Jahre zur halben Transformation in Anspruch nimmt, schien diese Annahme unwahrscheinlich. Es wurde nun angenommen, daß die $\alpha$-Partikel selbst Heliumatome sein können.*) Der aus der magnetischen Ablenkung der $\alpha$-Radiumstrahlen berechnete Wert für die Masse eines $\alpha$-Partikels zeigt, daß diese Masse von der Masse eines Heliumatoms nicht zu sehr verschieden ist. In diesem Falle, wenn also die $\alpha$-Partikel wirklich die positiv geladenen, mit großer Geschwindigkeit ausgeschleuderten Heliumatome wären, würden wir die radioaktiven Elemente, als gewisse molekulare Verbindungen einer bekannten oder unbekannten Substanz mit Helium ansehen müssen. Die Ähnlichkeit der $\alpha$-Partikeln, welche von verschiedenen Stoffen ausgesandt werden, spricht in der Tat dafür, daß sie wirklich von derselben Natur sind. Mit Rücksicht darauf sollten alle radioaktiven Stoffe Helium aussenden und in desto größerer Menge, je $\alpha$-aktiver sie sind.

Nun der ist aktiveste Stoff nach Radium Aktinium. Von ihm sollten wir also am ehesten Helium zu bekommen hoffen. Und wirklich ist es Herrn Debierne im vorigen Jahre gelungen, experimentell nachzuweisen, daß vom Aktinium Helium entsteht.

Debierne[26]) bediente sich in seinen Experimenten aller seiner am meisten aktiven Präparate von Aktinium, teils in der Form der

---

Mein Freund, Herr Eve von Montreal, hat mir vor kurzer Zeit brieflich mitgeteilt, daß er mit einem sehr aktiven Präparat von Aktinium arbeitend, sich überzeugt hatte, daß die Gerade, welche die Abnahme des Logarithmus der Aktivität in Funktion der absorbierenden Dicke darstellt, bei dem Werte von ungefähr 30 Proz. einen Knick nach oben erleidet, was an die Existenz mehr durchdringender $\gamma$-Strahlen hindeutet. Die Sache ist eben in weiterer Untersuchung und Herr Eve hofft, bald die genauen Resultate publizieren zu können.

*) Siehe Rutherford, Radioactivity, 2. Edition 1905, S. 479 u. ff.

gelösten Chloride, teils als getrocknete Fluoride. Die Lösung von Aktinium produziert stetig, ähnlich wie eine Radiumlösung, die Knallgasmischung in ziemlich großer Menge und von der Aktivität, die mit der des von einer Radiumlösung ausgegebenen Gasgemisches vergleichbar ist. Die von der Aktiniumlösung entbundene Gasmischung wurde in eine Glasröhre eingeführt, die verschiedene Substanzen zur Absorption der chemisch wirksamen Gase enthielt. Im Falle von Aktinium bediente sich Debierne derselben experimentellen Vorrichtung und derselben absorbierenden Substanzen, wie im Falle von Radium.

Die nicht absorbierten Gase wurden vermittels Quecksilber in einer kleinen (ca. 2 $mm^3$ messenden) Kapillare, die zwei Platinelektroden trug, zusammengedrückt. Ganz deutlich traten nun die Heliumlinien hervor, so daß ihr Erscheinen sogar durch Photographie des Spektrums mit völliger Sicherheit festgestellt werden konnte.

Auch bei den nicht völlig getrockneten Fluoriden, die noch die Knallgasmischung geben konnten, konnte die Heliumentwicklung sicher konstatiert werden. Die Menge des produzierten Heliums schien in allen diesen Fällen mit der vom gleich aktiven Radium ausgegebenen Heliummenge vergleichbar zu sein.

In einem Versuche mit dem festen Salze von Aktinium erhielt Debierne ein intensives kontinuierliches Spektrum zusammen mit den schwachen Wasserstoff- und Quecksilberlinien. Die Photographie dieses Spektrums stellt ein vollkommen kontinuierliches Band vor, welches sich ohne Schwächung von $\lambda$ 340 bis $\lambda$ 650 $\mu\mu$ erstreckt. Dies seltsame Spektrum ist noch nicht identifiziert worden.

Eine mehr ausführliche Mitteilung dieser so interessanten und so wichtigen Untersuchungen soll in der nächsten Zeit von Debierne gegeben werden.

### Die Frage Aktinium-Emanium.

Durch zahlreiche Experimente der letzten Jahre ist es sichergestellt worden, daß die Umwandlungskonstanten der radioaktiven Produkte für dieselben so charakteristisch sind, daß sie mit den Angaben der Spektralanalyse verglichen werden können. Nun haben wir gesehen, daß Aktinium eine ganze, scharf gekennzeichnete Reihe von Umwandlungsprodukten gibt, deren jedes sich durch eine eigene für dasselbe charakteristische Transformationszeit auszeichnet. Diese Konstanten, ebenso die eigentümlichen Phosphoreszenzerregungen und die durch die sich umwandelnden Produkte emittierten Strahlen, deren Natur und Durchdringungsvermögen wieder für Aktinium charakteristisch ist, erlauben

uns anzunehmen, daß Aktinium ein neues selbständiges Element ist. Diese Annahme ist jedoch nur auf Grund der radioaktiven, nicht der chemischen Eigenschaften, die uns völlig unbekannt sind, berechtigt.

Wollen wir nun zur Frage übergehen, ob Aktinium und Emanium identisch sind. Die Möglichkeit dieser Identität wurde zuerst von Giesel selbst hervorgehoben[5]) und später ausführlicher*) diskutiert, kann aber heute keinem Zweifel mehr unterliegen.

Bezeichnen wir als Aktinium den konstant radioaktiven Körper, welcher die oben angegebenen Produkte, die durch bestimmte, oben gegebene Umwandlungszeiten charakterisiert sind, liefert, den Körper, welcher die besprochenen Phosphoreszenzerscheinungen erregt und dessen Strahlen sich durch Homogenität und relativ kleines Durchdringungsvermögen auszeichnen, so können wir zwischen Aktinium und Emanium keinen einzigen Unterschied entdecken.

Die Reihenfolge der Produkte ist dieselbe, die Umwandlungszeiten sind dieselben. Hahn und Sackur[22]) haben im letzten Jahre die Abklingungskonstanten der Emanation und der induzierten Aktivität vom Debierneschen Aktinium und Gieselschen Emanium durch Messungen unter völlig identischen Bedingungen miteinander verglichen; die Differenzen lagen innerhalb der Beobachtungsfehler, wie die beiden Forscher ausdrücklich betonten. Die beiden Präparate erregen dieselben eigentümlichen Phosphoreszenzerscheinungen, wie es durch die beiden Entdecker Debierne und Giesel bei ihrem Zusammenkommen bewiesen wurde. Herr Debierne hatte, wie er neulich mitteilte, dieselbe Homogenität der $\beta$-Strahlen für Aktinium konstatiert, welche ich an dem Gieselschen Emanationskörper beobachtet habe. Herr Eve in Montreal hatte endlich, wie er mir brieflich mitteilte, einen ganz ähnlichen Wert für die Absorptionskonstante in Blei von $\gamma$-Strahlen von einem Aktiniumpräparat gefunden, wie ich früher für den Emanationskörper erhalten habe.

Wir sehen also, daß in den radioaktiven Eigenschaften beider Körper, und diese Eigenschaften können einzig bis heutzutage maßgebend sein, kein einziger Unterschied gefunden wurde und somit kann die Identität nicht verneint werden.

Es soll noch an dieser Stelle eine Arbeit von Marckwald[23]) besprochen werden, welche sich mit dieser Frage beschäftigt und deren Verfasser die Sache auf eine „unerwartete“ und gründlich verschiedene Weise aufzuklären bezweckte.

---

*) Siehe 14, 15, 16.

Die aus Radiummutterlaugen abgeschiedenen Edelerden hatte Marckwald in Chloride übergeführt und von ihnen Thorium durch Thiosulfat abgetrennt. Das so erhaltene Thorium, das durch Anwendung gewisser Methoden weiter gereinigt wurde, emanierte sehr stark und die Emanation zeigte eine charakteristische kurze Lebensdauer. Bei mehrmonatlicher Beobachtung fiel es nun auf, daß dieses Thorium sein Emanationsvermögen wie überhaupt seine Aktivität einbüßte. Die aus der von Thorium befreiten Lösung erhaltenen Didym- und Lanthanoxyde zeigten nach der Trennung des emanierenden Thoriums kein erhebliches Emanationsvermögen. Dies Emanationsvermögen stellte sich aber bei ihnen mit der Zeit in ähnlichem Tempo wieder ein, als es bei Thoroxyd abnahm.

Wir sehen also, daß durch die Thiosulfatfällung des Thoriums vom aktiven Lanthan-Didymgemisch ein Produkt zusammen mit Thorium abgesondert wird, ein Produkt, dessen Aktivität mit der Zeit abnimmt, welches aber in der gleichen Zeit durch den dem Lanthan-Didymgemisch folgenden Körper regeneriert wird.

Obwohl aber Herr Marckwald in derselben Arbeit den auf dem Gebiete der Radioaktivität tätigen Fachgenossen die Warnung erteilt, sich mit der Benennung der neu entdeckten Stoffe bis zu der gründlichen Erforschung ihrer Eigenschaften zurückzuhalten, so gibt er dessenungeachtet dem von ihm selbst auf erwähnte Weise abgesonderten Produkt einen Namen, nämlich Aktinium, obwohl er selbst nicht einmal die einzige zugängliche Eigenschaft dieses Produktes, seine Umwandlungszeit, untersucht hat. Er kommt zu dem Schluß: „daß Aktinium und Emanium nicht identisch sind, sondern in einem genetischen Zusammenhang stehen. Emanium, der dem Lanthan folgende Stoff erzeugt Aktinium, den dem Thorium folgenden". Dieser Schluß ist absolut unhaltbar und beruht auf einem Mißverständnis und einer Verwechslung der Namen.

Wie Marckwalds Experimente zeigen, erzeugt wirklich der dem Lanthan folgende Stoff, den dem Thorium folgenden, nur ist dieses letztere kein Aktinium. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das auf solche Weise erhaltene Produkt nichts anderes als Aktinium $X$, welches nach diesen Versuchen bei Gegenwart von Thorium durch Thiosulfatfällung vom Aktinium sich trennen ließe. Daß Aktinium $X$ sich qualitativ ganz analog verhält, haben wir früher gesehen. Ob dieses Produkt Marckwalds wirklich $AcX$ ist, könnte man sehr leicht durch Messungen seiner Umwandlungszeit entscheiden. Wird es sich ergeben, daß dieses Produkt die oben gegebene Halbierungskonstante

(von ca. 10 Tagen) hat, so ist es ohne Rücksicht auf die Verschiedenheit der chemischen Methode, vermittels deren es erhalten wurde, Aktinium *X*. Denn mit *AcX* bezeichnen wir eben den Körper, welcher seine halbe Aktivität in dieser Zeit verliert und unter Aussendung charakteristischer Strahlen sich in kurz lebende Emanation verwandelt, die wiederum zur charakteristischen Induktion den Anlaß gibt. Würde es sich aber ergeben, daß das Produkt von Marckwald eine andere Abklingungskonstante hat und sich im radioaktiven Verhalten verschieden vom *AcX* zeigt, so ist es wirklich ein neues noch unbekanntes Produkt, welches mit irgendwelchem Namen benannt werden kann, nur nicht mit dem Namen Aktinium. Herr Marckwald hat seinem Produkte den Namen Aktinium gegeben, weil dasselbe dem Thorium in allen seinen Reaktionen folgte und das Thorium in Aktiniumpräparaten nachgewiesen wurde und weil das Debiernesche Aktinium mit Thorium in analytischen Eigenschaften, obwohl durchaus nicht immer, verwandt zu sein schien. Das ist aber noch kein Grund. Nicht der dem Thorium folgende nur temporär aktive Stoff wird Aktinium genannt, sondern der Stoff, welcher seine Aktivität dauernd behält*) und die oben besprochenen radioaktiven Eigenschaften hat. Deshalb kann ein Produkt, welches in Wochen oder Monaten seine Aktivität verliert, nicht Aktinium sein.

Ich glaube, derartige Mißverständnisse werden immer entstehen, wenn die radioaktiven Umwandlungsprodukte vom rein chemischen Standpunkte betrachtet werden. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß wir die chemischen Eigenschaften dieser Körper gar nicht kennen. Wir können diese Produkte zuweilen konzentrieren; zu diesem Ziele führen uns aber nicht die theoretisch begründeten Methoden, nur experimentell gefundene Vorschriften; die analytischen, aber charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. die Löslichkeitsgrenzen dieser Körper bleiben uns immer fremd. Es wird z. B. oft als Eigenschaft von *ThX* oder *AcX* angegeben, daß diese Körper im Ammoniak löslich sind, weil sie beim Fällen von Thorium oder Aktinium ins Filtrat mit Ammoniak gehen. Nur soll das Wort „löslich" hier mit großer Reserve gebraucht werden und man soll es nicht dem Buchstaben nach nehmen. Auf Grund der Experimente können wir nur sagen, daß *ThX* oder *AcX* mit dem gefällten Hydroxyd nicht mitgerissen wird. Ob diese Substanzen aber wirklich löslich sind oder nicht, das wissen wir eigentlich nicht. Wir sind hier unterhalb jeder meßbaren Konzentration, und im Vergleich zu den Lösungen dieser Produkte ist z. B. Baryumsulfat

*) Vergl. auch Debiernes Erwiderung an Marckwald in 29.

massenweise löslich im Wasser. Mögen aber *ThX* oder *AcX* wirklich ideell im Ammoniak unlöslich sein, so würden doch diese Substanzen bei Fällung der betreffenden Hydroxyde, wenn sie durch die letzten nicht mitgerissen werden, mit ihnen auch nicht gefällt bleiben, denn wir haben ja keine Filter, um die einzelnen Molekeln aufzufangen.

In Hinsicht auf die Ammoniaktrennung von *AcX* hatte z. B. Marckwald[23]) zu der sein Produkt enthaltenden Thoriumlösung Ammoniak zugegeben und im Filtrat doch kein *AcX* gefunden. Dies beweist aber noch gar nicht, daß in Marckwalds Thorium kein *AcX* war. Dies Experiment besagt nur, daß das aktive Produkt, das mit Thorium bei Thiosulfatfällung mitgerissen wurde, dem Thorium auch bei seiner Ammoniakfällung folgte. Die Ammoniaktrennung bildet keine für *AcX* charakteristische, analytische Eigenschaft, denn sie beruht nicht auf dem „Nichtfällen", sondern auf dem „Nichtmitreißen", und dies Mitreißen variiert je nach der anwesenden fällbaren Verunreinigung. Charakteristisch für *AcX* ist nur sein radioaktives Verhalten.

Zahlreiche Experimente über die künstlich den Elementen induzierte Aktivität, z. B. durch künstliche Fällung, welche auch durch das Mitreißen der aktiven Produkte erklärt wird, haben ergeben, daß für die Richtung dieser (sit venia verbo) Reaktionen, nicht die Natur des Lösungsmittels, sondern die des in wägbarer Menge gefällten Körpers maßgebend ist. Bei Anwesenheit gewisser Körper werden mit ihnen bei ihrem Fällen gewisse Produkte mitgerissen, nicht aber mitgefällt; infolgedessen kennen wir ihre chemischen Eigenschaften nicht.

Dasselbe aber, was über die radioaktiven Produkte, läßt sich auch sagen über die radioaktiven Muttersubstanzen, solange dieselben in so minimaler Weise vorhanden sind, daß sie sich nicht nur der chemischen, sondern auch der spektroskopischen Untersuchung entziehen. Und dies ist bei Aktinium und Emanium eben der Fall. Über die chemischen Eigenschaften dieser Körper können wir weder sprechen, noch sie miteinander vergleichen, denn von diesen Eigenschaften kennen wir nicht einmal eine. Es bleiben also zum Vergleich nur die radioaktiven Eigenschaften und die sind für beide Körper dieselben. In Anbetracht dessen können wir sagen, daß, so große Verschiedenheiten und Differenzen in chemischen, spektroskopischen, allen, nur nicht radioaktiven Eigenschaften zwischen dem Gieselschen Emanationskörper und den Aktinium enthaltenden Präparaten von Debierne sich zeigen mögen, so ist doch immer Emanium mit dem Aktinium identisch.

Lwów (Lemberg), Technische Hochschule, 9. März 1906.

(Eingegangen 14. März 1906.)

---

# Die Volumtheorie.

Von J. Traube.

Der freundlichen Einladung des Herrn Prof. Stark, eine zusammenfassende Darstellung meiner volumtheoretischen Arbeiten für das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik zu liefern, habe ich um so lieber Folge geleistet, als es mir in der Tat schon seit lange von Bedeutung erschien, gerade die Aufmerksamkeit derjenigen Physiker, welche auf dem Gebiete der Elektronik tätig sind, auf die Volumtheorie zu lenken, denn noch fehlt vielfach die Brücke, welche von der einen Theorie zur anderen hinüberleitet. Das was aber die Volumtheorie geleistet hat und die Aussichten, welche sie eröffnet, sind gewiß derart, daß die modernere Elektronentheorie sich mit der älteren Theorie ins Einvernehmen wird setzen müssen. Ich habe mich bemüht, die wenigen Anhaltspunkte, die sich mir in dieser Hinsicht ergaben, in dem nachfolgenden kurzen Aufsatze zusammenzustellen.[1])

Als ich im Jahre 1892 meine Arbeiten auf dem Volumgebiete begann, war dieses Gebiet lange Zeit hindurch fast vollständig vernachlässigt worden. Grundlegend waren und blieben die Arbeiten von Kopp, welche zu der bekannten Regel führten, daß das Molekularvolumen von Verbindungen bei ihrem Siedepunkte sich additiv aus einer Summe von Atomräumen zusammensetzt. Diese Regel erlitt aber infolge konstitutiver Einflüsse so erhebliche Störungen, daß Horstmann den Versuch machte, durch Wahl anderer Vergleichstemperaturen zu gesetzmäßigeren Ergebnissen zu gelangen. Er wählte als Vergleichstemperatur die gleiche Temperatur von $0^0$ oder auch $15^0$ C.

Wenngleich Horstmann[2]) auf dem richtigen Wege war, so fand er doch nicht den Ausweg aus den scheinbaren Verwicklungen, welche hier sich geltend machten. Er übersah ebenso wie Kopp den Einfluß des „Kovolumens", obwohl dieser Volumbegriff ihm in Anbetracht der von ihm gewählten Temperaturen eigentlich nicht hätte entgehen dürfen.

Die Förderung, welche nach mancherlei Tastarbeit das Volum-

1) Die ältere Literatur über meine volumchemischen Arbeiten findet sich in meiner Monographie: Über den Raum der Atome, F. B. Ahrens, Samml. chem.-techn. Vortr. **4**, 1, 1899; siehe ferner Ann. d. Phys. (4) **5**, 548, 1901 u. **8**, 267, 1902; Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 413, 1903; **38**, 399, 1904; **40**, 372, 1904, sowie die zusammenfassende Darstellung über die Theorien von Th. W. Richards und mir: Verh. Deutsch-Physik. Gesellsch. **7**, 199, 1905.

2) Horstmann, Landolt-Graham-Ottos Lehrbuch d. Chemie.

gebiet durch meine Arbeiten erfahren haben dürfte, ist wesentlich begründet in der Art meines Vorgehens:

Ich ging zunächst von der Annahme aus, daß man zu einer gleichmäßigeren Berechnung von Atomräumen gelangen müsse, wenn man anstatt die Molekularvolumina homogener Verbindungen von bestimmten Zusammensetzungsdifferenzen (Beispiel: $CH_2$, $H_2$, $C$ usw.) miteinander zu vergleichen, die von mir als molekulare Lösungsvolumina bezeichneten Größen für wässrige Lösungen aufeinander bezog. Ist $m$ das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, $l$ die auf 1 Mol desselben in der Lösung enthaltene Menge des Lösungsmittels, sind $d$ bezw. $\delta$ die Dichte von Lösung und Lösungsmittel, so ist das molekulare Lösungsvolumen $= \frac{m+l}{d} - \frac{l}{\delta}$.

Die folgende Tabelle enthält unter I die Differenzen der Molekularvolumina $\frac{m}{d}$ bei 15⁰ für einige Fettsäuren[1]), unter II die Differenzen der molekularen Lösungsvolumina für verdünnte wässrige Lösungen derselben

| | I | II |
|---|---|---|
| Ameisensäure | | |
| | 19,3 | 16,5 |
| Essigsäure | | |
| | 17,4 | 16,0 |
| Propionsäure | | |
| | 17,1 | 16,3 |
| Buttersäure | | |
| | 17,0 | 16,1 |
| Valeriansäure | | |

Da störende Einflüsse, wie molekulare Assoziation usw. sich in verdünnten wässrigen Lösungen viel weniger geltend machen, als im homogenen Zustande, so kann man sich nicht wundern, daß allgemein viel gleichmäßigere Werte der Atomvolumina von mir aus Lösungen abgeleitet werden konnten, als bei Zugrundelegung homogener Stoffe. Dies gilt in demselben Maße für anorganische Stoffe. So berechnete ich z. B. für $K - Na$ aus den Molekularvolumen für den festen Zustand, wenn das Anion $Cl$, $Br$, $NO_3$, $ClO_3$, $OH$, $SO_4$ war, die Differenzen 10,5; 10,5; 10,4; 9,5; 8,7 und 6,3. Verdünnte wässrige Lösungen führten dagegen zu den Werten 9,6; 9,4; 9,3; 10,3; 9,9 und 9,5.

Man darf indessen nicht annehmen, daß nun etwa bei der Berechnung der Atomräume nach Kopps Methode aus wässrigen Lösungen die konstitutiven Einflüsse völlig ausgeschaltet wurden. Das

1) J. Traube, Ann. Chem. u. Pharm. 290, 43.

war nicht der Fall, denn ein großes Zahlenmaterial [1]) lehrte, daß z. B. ein Hydroxylsauerstoffatom auch in wässriger Lösung ein kleineres Volumen einnimmt als z. B. ein Carboxylsauerstoffatom. Immerhin war aber durch die Ausschaltung störender Einflüsse für die Klärung dieses Gebiétes vieles gewonnen.

Durch Vergleich geeigneter Verbindungen nach Kopps Methode berechnete ich [2]) aus dem Lösungsvolumen wässriger Lösungen u. a. die folgenden Mittelwerte der Atomvolumina bei 15°

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . . . | 9,9 *cc* |
| Wasserstoff . . . . . . . | 3,1 „ |
| Carboxylsauerstoff . . . . | 5,5 „ |
| Hydroxylsauerstoff . . . . | 0,4 bezw. 2,3 *cc* |
| Stickstoff 3-wertig . . . | 1,5 *cc* |
| Stickstoff 5-wertig . . | ca. 10,7 „ |

Nach Kopp müßte man nun annehmen, daß einfach durch Multiplikation der im Moleküle vorhandenen, bez. Atomzahlen mit diesen Atomräumen sich das Molekularvolumen sowie auch molekulare Lösungsvolumen beliebiger $C$, $H$, $O$ und $N$-haltiger Verbindungen berechnen ließe.

Wir wollen prüfen, wie weit diese Annahme zutrifft. Für wässrige Acetonlösungen [3]) berechnete ich aus der Dichte der Lösungen bei 15° die folgenden molekularen Lösungsvolumina $v_m$

| normal | $v_m$ | $\varphi$ |
|---|---|---|
| 1/8 | 66,3 | 12,5 |
| 1/4 | 65,9 | 12,1 |
| 1/2 | 65,9 | 12.1 |
| 1 | 65,4 | 11,0 |
| 100 % | 72,9 | 19,1 |

Die Summe der Atomvolumina für Aceton $C_3 H_6 O$ ist $3 \times 9{,}9 + 6 \times 3{,}1 + 1 \times 5{,}5 = 53{,}8$. Subtrahiert man diese Summe von dem molekularen Lösungsvolumen, sowie von dem Molekularvolumen für 100prozentiges Aceton, so bleibt ein Restvolumen $\varphi$, welches für verdünnte Acetonlösungen zwischen 12,1 und 12,5 *cc* pro Mol schwankt, für reines Aceton zu 19,1 *cc* sich berechnet.

In derselben Weise berechnen wir (vgl. l. c.), wenn $v_m$ die für verdünnte Lösungen nahezu konstanten Endwerte der mol. Lösungsvolumina

1) J. Traube, Ann. Chem. u. Pharm. 290, 43.
2) l. c.
3) l. c. S. 74.

sowie $V_m$ die Molekularvolumina der homogenen Verbindungen sind, unter $\varphi$ und $\Phi$ die bez. Restvolumina:

| | $v_m$ | $\varphi$ | $V_m$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|---|
| Essigsäure . . . . . . | 50,70 | 12,6 | 57,00 | 18,9 |
| Äthylalkohol . . . . . | 53,7 | 13,0 | 57,9 | 17,2 |
| Äthylenalkohol . . . . . | 54,3 | 13,2 | 55,6 | 14,5 |
| Harnstoff . . . . . . | 43,1 | 12,3 | 45,2 | 14,4 |
| Äthylacetat . . . . . . | 88,0 | 12,6 | 97,1 | 21,7 |
| Propylacetat . . . . . | 105,0 | 13,5 | 114,3 | 22,8 |
| Diäthylamin . . . . . | 87,5 | 13,3 | 103,1 | 28,9 |

Das molekulare Lösungsvolumen und das Molekularvolumen sind also = einer Summe von Atomräumen + einem Restvolumen, welches von mir als Kovolumen bezeichnet wurde.

Es ist höchst beachtenswert, daß dieses Kovolumen für verdünnte wässrige Lösungen angenähert gleich groß, im Mittel = 12,4 *cc* pro Mol [1]) ist, während für die Molekularvolumina sich ungleiche und größere Werte ergeben. Indessen auch für diese Werte hat sich bei Untersuchung eines umfangreichen Materials von Verbindungen ergeben, daß das pro Gasmol berechnete Kovolumen durchaus den Assoziationsfaktoren des Moleküls der Flüssigkeit parallel geht, daß man daher hier eine, wenn auch rohe, so doch sehr einfache Methode hat, die Molekulargewichte homogener Flüssigkeiten zu berechnen. Für die meisten nicht assoziierten Verbindungen schwanken die Kovolumina pro Mol zwischen 25 und 30.

Ebenso gestattet uns der gleich große Wert des Kovolumens, für wässrige Lösungen, also die Gültigkeit des Satzes von Avogadro, nach einer analogen Methode wie für die Gase aus der Dichte der Lösungen das Molekulargewicht im Wasser gelöster Stoffe zu berechnen.

Für feste Stoffe (siehe beispielsweise Harnstoff in der vorhergehenden Tabelle) ergibt sich ein analoges Verhalten, wie für Flüssigkeiten. Auch hier gilt die Gleichung $Vm = \Sigma V_a + \Phi$, d. h. das Molekularvolumen ist gleich einer Summe von Atomräumen vermehrt um ein Kovolumen.[2]) Die Atomvolumina sind gleich oder annähernd gleich denen im flüssigen Zustande, ebenso anscheinend auch das Kovolumen pro Mol, sofern man die beim Festwerden meist eintretende Assoziation der Moleküle berücksichtigt. Aus der Größe des Kovolumens kann man das Molekulargewicht der Verbindung im festen Zustande berechnen und es ergibt sich auf diesem Wege, daß alle festen organischen Stoffe

1) Vgl. auch J. Traube, Ber. d. D. Chem. Ges. **28**, 2726, 1895.
2) Vergl. meinen Grundriß der physik. Chem., Enke, Stuttgart 1904, S. 207.

aus Doppelmolekülen bestehen, während im flüssigen Zustande bekanntlich nur ein Teil dieser Stoffe (wie Hydroxylverbindungen) zu Doppelmolekülen assoziiert ist.

Es liegt hier die einzige Methode vor, welche Schlüsse auf das Molekulargewicht fester Stoffe ermöglicht.

Aus obiger Tabelle folgt, daß das molekulare Kovolumen für verdünnte wässrige Lösungen eines Nichtelektrolyten annähernd gleich groß im Mittel gleich 12,4 *cc* ist, während das molekulare Kovolumen für die homogene Substanz stets größer ist, und zwar um so größer, je geringer die Assoziation der Moleküle im Flüssigkeitszustande ist. Die Differenz $\Phi-\varphi$ der molekularen Kovolumina, oder ebenso von Molekularvolumen und molekularem Lösungsvolumen ist nun ein Maß der Gesamtkontraktion, welche Lösungsmittel und gelöster Stoff erfahren. Es ist sehr bemerkenswert, daß diese Gesamtkontraktion pro Mol parallel geht dem Assoziationsfaktor der betreffenden organischen Verbindung[1]) und es scheint fast, daß, wenn der Einfluß der Assoziation ausgeschaltet wird, die Kontraktion des Volumens und namentlich auch Kovolumens für die verschiedensten Nichtleiter, wenn überhaupt, so doch nur wenig verschieden sein kann.

Ich hatte in früheren Arbeiten diese Kontraktion pro Mol eines beliebigen Nichtleiters beim Übergang in eine verdünnte wässrige Lösung im Mittel zu 13,5 *cc* (siehe l. c.) berechnet. Solange man indessen die Assoziationsfaktoren nicht genauer kennt, und ebenso die Kovolumina, ist es doch zweifelhaft, ob diesem Satze, soweit es sich um Nichtleiter handelt, eine mehr als rohe Geltung zukommt.

Mit dem Vorgange der Ionisation ist nun aber eine weitere Kontraktion verbunden, dessen Größe von der Äquivalenz des Ions abhängt, und hier kann es keinem Zweifel unterliegen, daß für einwertige Ionen $H$, $K$, $Na$, $Ag$, sowie $Cl$, $Br$, $J$, $NO_3$, $ClO_3$, $OH$ die Kontraktion pro Mol gleich oder annähernd gleich groß ist.

Dieser Schluß, welcher vom Standpunkte der Lösungstheorie, wie insbesondere aber auch vom Standpunkte der Elektronentheorie aus (vergl. w. u.) mir sehr bedeutungsvoll erscheint, wurde namentlich aus folgenden Ergebnissen abgeleitet:

1. Wenn wir verwandte Salze, wie diejenigen von $Na$, $K$, $Rb$, $Ag$ usw. oder von $Cl$, $Br$, $J$, $NO_3$ usw. miteinander vergleichen, so ist die Differenz der Molekularvolumina im festen Zustande meist angenähert

1) Vergl. J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. **8**, 333, 1895; ferner Ann. Chem. u. Pharm. 290, 87 und F. B. Ahrens, Samml. chem. u. techn. Vortr., Raum der Atome IV, 47, 1899.

dieselbe, wie diejenige der molekularen Lösungsvolumina für verdünnteste Lösungen.[1]) In Anbetracht der erheblichen Kontraktion in wässrigen Lösungen läßt dieses Ergebnis keinen anderen Schluß zu, als daß die Molekularkontraktion für einwertige Ionen gleich groß oder annähernd gleich groß sein muß.

Für zweiwertige Ionen ergeben sich (vergl. l. c. S. 67) analoge Schlüsse. Die Kontraktion scheint hier annähernd doppelt so groß zu sein, wie für einwertige Ionen; es sind indessen weitere Untersuchungen insbesondere verdünntester Lösungen erforderlich.

2. Wenn man die molekularen Lösungsvolumina von Säuren und deren Natriumsalzen in verdünnter wässriger Lösung miteinander vergleicht[2]), so ist, falls beide, Säure wie Salz, völlig ionisiert sind, wie beispielsweise *HCl* und *NaCl*, die Differenz der molekularen Lösungsvolumina von Säure und Salz im Mittel = 1,5. Diese Differenz wächst mit abnehmender Ionisation der Säure und wird, falls das Salz völlig, die Säure aber gar nicht dissoziiert ist, für die anorganischen und die einfacher zusammengesetzten organischen Säuren wiederum annähernd konstant im Mittel 15,9 *cc*. Daraus würde folgen, daß die Bildung eines Grammäquivalents Natriumionen mit einer Kontraktion von etwa 15,0—1,5 = 13,5 *cc* verbunden wäre. Nach 1. wäre dann auch die Kontraktion aller anderen einwertigen Ionen pro Mol durch diese Zahl gegeben. Es ist immerhin sehr bemerkenswert, daß diese Zahl zusammenfällt mit der mittleren Kontraktion, welche ich pro Mol eines Nichtleiters w. o. berechnet hatte.

3. Bei der Neutralisation einer in verdünnter wässriger Lösung völlig ionisierten Säure wie *H Cl* mit einer gleichfalls völlig ionisierten Basis wie *Na OH* findet eine Volumenvergrößerung statt von 23,0 *cc*. Nimmt man im Sinne der elektrolytischen Dissoziationstheorie an, daß zwei Ionen, *H* und *OH*, verschwinden, so würde die Bildung eines dieser Ionen einer Kontraktion von $^{23}/_2$ = 11,5 *cc* entsprechen.

Die vorhergehenden Betrachtungen haben zu einem erheblichen Widerspruche der Theorie von Kopp und der meinigen geführt. Nach Kopp ist das Molekularvolumen gleich einer Summe von Atomräumen, nach meiner Anschauung ist dieser Summe noch ein Kovolumen hinzuzuaddieren, welches demjenigen Raume bei den Gasen entspricht, welcher für die fortschreitende Bewegung der Moleküle zur Verfügung steht. Hätte Kopp recht, so würde ein tiefgreifender Unterschied zwischen dem gasförmigen und flüssigen Aggregatzustande bestehen, der indessen offenbar nicht

1) Vergl. J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. 8, 64, 1895.

2) Raum der Atome, l. c. S. 7 und 80.

vorhanden ist. Daß Kopp das Kovolumen übersehen hat, erklärt sich aus dem Umstande, daß bei den Siedepunkten als nahezu übereinstimmenden Temperaturen multiple Beziehungen zwischen Kovolumen und Gesamtvolumen bestehen.[1])

Es lag nun nahe, die Zustandsgleichung, welche von van der Waals auf den Gaszustand und den Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande mit so gutem Erfolge angewandt war, auch auf den flüssigen und festen Zustand in Anwendung zu bringen.

van der Waals Zustandsgleichung nimmt für den flüssigen und festen Zustand die Form an $\frac{a}{v_2}(v-b) = RT$.

Offenbar ist nun die Summe der Atomräume wie dieselben von mir nach Kopps Methode festgestellt wurde, nichts anderes, als die Größe $b$ van der Waals, d. h. das Eigenvolumen der Atome, und das von mir mit $\Phi$ bezeichnete Kovolumen wird somit gleichbedeutend mit der Größe $v-b$.

---

1) Da dieser Aufsatz sich vorwiegend an die Physiker wendet, so mag es genügen, in dieser Anmerkung auf die folgenden Punkte von allerdings sehr erheblichem chemischen Interesse hinzuweisen:

1. Es wurde bemerkt, daß die Konstitution der Verbindung die Atomräume beeinflußt. Daher ermöglicht eine Volumbestimmung Schlüsse auf die Konstitution der Verbindungen. So kann man ein Hydroxylsauerstoffatom von einem Carboxylsauerstoffatome, unterscheiden, ferner meist ein 3wertiges von einem 5wertigen Stickstoffatome. Besonders bedeutungsvoll ist in dieser Hinsicht, daß mit dem Ringschlusse, beispielsweise zum Benzolring, eine oft sehr erhebliche Volumenverkleinerung verbunden ist, welche in Einklang mit Baeyers Theorie der Spannung der Ringe parallel geht. Man kann daher häufig die Zahl und Qualität der Ringe berechnen und es wäre sehr wünschenswert, daß die Chemiker sich dieser einfachen Methode bedienten (vergl. J. Traube, Raum der Atome, Ahrens, Samml. Vortr. l. c. S. 26).

2. Die Frage, ob man die sogen. Molekularverbindungen atomistisch deuten darf, ist auch heute noch ungeklärt. Meine Volumtheorie gibt hierauf für zahlreiche Verbindungen eine Antwort. Es ergibt sich beispielsweise aus Gefrierpunkt, elektrischem Leitvermögen usw., daß das Ammoniakat $AgNO_3 2NH_3$ in wässriger Lösung stabil ist. Ist die Verbindung atomistisch zu deuten, so beträgt das Kovolumen pro Mol 12,4 (vgl. w. o.), andernfalls dagegen $3 \times 12{,}4$. Im ersteren Falle berechnen wir mit Hilfe der Atomkonstanten das molekulare Lösungsvolumen 51,9, im letzteren Falle 76,7. Die Beobachtung führte zu dem Werte 78,3. Somit darf ein solches komplexes Ammoniakat nicht, wie dies häufig geschieht, als eine einfache chemische Verbindung aufgefaßt werden (vergl. J. Traube, Raum der Atome, l. c. S. 43).

Indem ich aus der Wärmeausdehnung einer Flüssigkeit die Volumina für 2 benachbarte Temperaturen feststellte, war es möglich, die Größe $a$ und $b$ zu berechnen. Die folgende Tabelle[1]) mag zeigen, daß, soweit dieses erwartet werden konnte, die so berechneten Größen $b$ mit den nach Kopps Methode berechneten Atomräumen $\Sigma\, Va$ übereinstimmten:

| | $v_{273}$ | $b_{273}$ | $\Sigma\, Va_{273}$ |
|---|---|---|---|
| $n$-Pentan | 112,4 | 86,9 | 86,1 |
| $n$-Hexan | 127,1 | 101,1 | 102,1 |
| $n$-Oktan | 158,3 | 128,1 | 134,1 |
| Hexamethylen | 105,2 | 84,8 | 82,8 |
| Benzol | 86,5 | 70,3 | 64,5 |
| Chlorkohlenstoff | 94,0 | 75,7 | 71,9 |
| Äthyläther | 100,6 | 78,1 | 75,5 |
| Äthylacetat | 96,4 | 76,8 | 75,0 |
| Äthylalkohol | 57,1 | 46,7 | 40,4 |

Die Abweichungen sind größtenteils wohl auf die geringere Zuverlässigkeit der nach Kopps Methode berechneten Werte zurückzuführen.

Wie ich nun gezeigt habe[2]), kann man mit Hilfe dieser Werte $b$ sowie $v-b$ zunächst die Werte $a$, sowie die inneren Drucke $\frac{a}{v_2}$ und alsdann ebenso die kritischen Größen $t_k$, $v_k$ und $p_k$ sowie die Verdampfungswärmen in erster Annäherung berechnen. Alle diese Größen ergeben sich somit als einfache Funktionen der Dichte.

Ist beispielsweise das molekulare Kovolumen des $n$-Pentans bei $0^0 = 112{,}4 - 86{,}1 = 26{,}3$, so ist, da das molekulare Kovolumen für den Gaszustand $= 22\,400$ ist, der innere Druck $= \frac{22\,400}{26{,}3} = 850$ Atm. Nach einer zweiten Methode[3]) wurde für die betreffenden Kohlenwasserstoffe aus dem Kompressionskoeffizienten der mittlere Wert $= 870$ Atm. berechnet. Die so berechneten inneren Drucke der Flüssigkeiten stimmen recht gut der Größenordnung nach mit den von van der Waals, Stefan und Barmwater nach anderen Methoden berechneten inneren Drucken überein.[4])

Nimmt man in erster Annäherung die Moleküle als würfelförmig an, so

1) J. Traube, Ann. d. Phys. (4) **5**, 552, 1901.
2) J. Traube, Wied. Ann. **61**, 380, 1897.
3) Siehe J. Traube, Raum der Atome, Ahrens Samml. l. c. S. 64.
4) Vergl. l. c. S. 63.

kann man die mittlere Weglänge der Moleküle der Flüssigkeiten nach der Gleichung berechnen $L = \sqrt[3]{v} - \sqrt[3]{b}$, wenn $v$ das Molekularvolumen, $b$ die nach Kopps Methode oder besser nach van der Waals Gleichung berechnete Summe der Atomvolumina ist. Die so berechneten Weglängen[1]) sind annähernd proportional den nach anderen Methoden für die Gase berechneten Weglängen.

Nach derselben Methode wie für die Flüssigkeiten berechnete ich auch für eine große Anzahl fester Elemente[2]) mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten $3\beta$ die Größen $b$, die Kovolumina $v-b$ sowie die Werte $a$ und die inneren Drucke $\frac{a}{v^2}$.

Die folgende Tabelle bildet einen Auszug meiner Berechnungen.

| | $v$ cc | $b$ cc | $v-b$ cc | $3\beta$ | $\frac{v}{v-b}3\beta$ | $a$ | $\frac{a}{v^2}$ Atm. | Elast. mod. | Härte |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kalium | 45,0 | 42,23 | 2,77 | $0,0_3249$ | 0,0040 | 17,3 | 8000 | — | 0,5 |
| Natrium | 23,58 | 22,36 | 1,22 | $0,0_3216$ | 0,0042 | 10,2 | 18000 | — | 0,4 |
| Blei | 18,20 | 17,76 | 0,44 | $0,0_4882$ | 0,0036 | 18,1 | 51000 | 1800 | 1,5 |
| Kadmium | 13,02 | 12,71 | 0,31 | $0,0_4930$ | 0,0039 | 12,3 | 72000 | 6000 | 2,0 |
| Aluminium | 10,50 | 10,31 | 0,19 | $0,0_4696$ | 0,0038 | 13,1 | 118000 | 7200 | 2,9 |
| Silber | 10,25 | 10,072 | 0,178 | $0,0_4576$ | 0,0033 | 13,2 | 126000 | 7300 | 2,7 |
| Gold | 10,21 | 10,083 | 1,127 | $0,0_4435$ | 0,0035 | 19,7 | 176000 | 8100 | 2,5 |
| Kupfer | 7,13 | 7,034 | 0,096 | $0,0_4504$ | 0,0037 | 11,9 | 233000 | 12400 | 3,0 |
| Platin | 9,06 | 8,99 | 0,07 | $0,0_4270$ | 0,0035 | 28,2 | 320000 | 17000 | 4,3 |
| Eisen | 7,12 | 7,05 | 0,070 | $0,0_4366$ | 0,0037 | 16,2 | 320000 | 20900 | 4,5 |
| Schwefel | 15,50 | 14,96 | 0,54 | $0,0_3137$ | 0,0039 | 10,0 | 41000 | — | 2,0 |
| Silicium | 12,91 | 12,82 | 0,09 | $0,0_4231$ | 0,0033 | 41,5 | 250000 | — | 7,0 |
| Diamant | 3,41 | 3,406 | 0,004 | $0,0_5375$ | 0,0031 | 63,6 | 5458000 | — | 10,0 |

Man erkennt zunächst, daß die Kovolumina der im Gegensatz zu den Metalloiden einatomigen Metalle um so größer sind, je größer das Gesamtvolumen ist. Es zeigt sich ferner, daß der Ausdehnungskoeffizient des Kovolumens $\frac{v}{v-b} 3\beta$ annähernd[3]) $= {}^1/_{273}$ ist. Das Ko-

1) Vergl. Wied. Ann. **61,** 392. 1897 und Raum der Atome, l. c. S. 68.

2) J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 413, 1903. Vergl. die Abhandlung von Benedicks, ibid. **47,** 455 und meine demnächst daselbst erscheinende Erwiderung.

3) Wie Benedicks, l. c., gezeigt hat, gilt genauer der folgende Ausdruck: $\frac{v}{v-b} 3\beta = \frac{1}{T} + 6\beta$, welcher durch einfache Differentiation der Zustandsgleichung erhalten wird. Im übrigen kann ich die Berechtigung der Ausführungen Benedicks nur zum Teil anerkennen.

volumen kann demnach als derjenige Teil des Gesamtvolumens definiert werden, welcher von der Temperatur (in allen 3 Aggregatzuständen in gleicher Weise) beeinflußt wird.

Bemerkenswert sind die inneren Drucke, welche, wie man ererkennt, zum Teil enorm groß sind, und das ganze physikalische Verhalten widerspiegeln. So sieht man beispielsweise aus der Tabelle, daß ganz allgemein die Härten und Elastizitätsmoduln den inneren Drucken parallel gehen.

Tammann, Werigin und Lewkojeff haben aus der Ausflußgeschwindigkeit verschiedener Metalle beim Hindurchpressen durch enge Öffnungen der Größenordnung nach die innere Reibung bestimmt. Die Reibung nahm zu in der Reihenfolge *K*, *Na*, *Pb*, *Tl*, *Sn*, *Bi*, *Cd*, *Zn* und *Sb*. Ich habe gezeigt[1]), daß mit Ausnahme des ominösen Wismuts auch die inneren Drucke in dieser Reihenfolge zunehmen.

Th. W. Richards hat unter der Annahme, daß die einem Elemente zugeführte Wärme $Cdt$ nur zur Überwindung des inneren Druckes $K = \frac{a}{v_2}$ dient, die Gleichung aufgestellt $K = C\frac{dt}{dv}$.

Die folgende Tabelle zeigt[2]), daß Richards Ansicht nicht richtig ist. Indessen die Proportionalität der Werte $C\frac{dt}{dv}$ und der von mir nach van der Waals Gleichung berechneten inneren Drucke (mit Ausnahme des Diamanten) ist doch sehr bemerkenswert, wie folgende Tabelle zeigt:

| | $C\frac{dt}{dv}$ Atm. | $\frac{a}{v^2}$ Atm. | Quotient |
|---|---|---|---|
| *Na* . . . . . | 53 000 | 18 300 | 2,9 |
| *Pb* . . . . . | 159 900 | 50 800 | 3,1 |
| *Hg* . . . . . | 104 600 | 34 400 | 3,0 |
| *Cu* . . . . . | 663 300 | 233 100 | 2,9 |
| *Mg* . . . . . | 221 100 | 72 200 | 3,1 |
| *Cd* . . . . . | 211 200 | 72 200 | 2,9 |
| *Si* . . . . . | 745 300 | 249 700 | 3,0 |
| $C_{Diam}$ . . . . | 4 837 000 | 5 458 000 | 0,89 |

Nach van der Waals Gleichung ist die molekulare Verdampfungswärme eines einwertigen Metalles beim Siedepunkte

$$= \int \frac{a}{v^2}\, dv = \frac{a}{v}.$$

1) J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 377, 1904.
2) l. c. S. 417.

In der folgenden Tabelle[1]) finden sich unter beob. die molekularen Verdampfungswärmen, welche für Quecksilber kalorimetrisch, für *Zn* und *Cd* aus der Dampftension mit Hilfe von Clapeyron-Clausius' Gleichung bestimmt wurden.

| | Verdw. beob. | $\frac{a}{v} + RT$ |
|---|---|---|
| Quecksilber . . . . . | 14 540 cal. | 14 660 cal. |
| Zink . . . . . . . . . | 25 500 „ | 25 450 „ |
| Kadmium . . . . . . . | 23 480 „ | 23 450 „ |

Man erkennt die gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte. Ist das Molekül eines Elementes, wie eine Verbindung mehratomig, so ist aus Gründen, auf welche ich l. c. hingewiesen habe, die Verdampfungswärme größer als $\frac{a}{v}$, und zwar annähernd $= 2\frac{a}{v}$.

Es ließ sich ferner aus van der Waals Gleichung[2]) ableiten, daß das Produkt aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der Verdampfungswärme bezw. des absoluten Siedepunktes der Elemente annähernd konstant ist.

Die Kompressionskoeffizienten der Metalle[3]) gehen gleichfalls den inneren Drucken parallel und die von mir aus dem Durchmesser des Kovolumens für *Pb*, *Cd*, *Zn* und *Au* berechneten mittleren Weglängen stimmten gut überein mit den von G. Meyer aus Diffusionsversuchen in Quecksilber berechneten Werten.[4])

Diese und zahlreiche andere Beziehungen von Eigenschaften flüssiger und fester Stoffe zu den Volumgrößen führten zu folgenden Schlüssen:

1. Die Gasgesetze gelten für alle 3 Aggregatzustände.

2. Die Eigenschaften der Elemente sind in erster Linie Funktionen des Atomvolumens.

Nach dem periodischen Systeme der Elemente sind bekanntlich die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen des Atomgewichtes.

Der Verfasser dieser Arbeit hat von jeher auf die großen Mängel und die Überschätzung dieses Systems hingewiesen und er hat die Genugtuung, daß neuerdings so hervorragende Forscher wie Moissan, Ditte u. a. sich von demselben abwenden.

---

1) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 378, 1904 u. dieselbe Zeitschr. **34**, 423, 1903.

2) J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 421, 1903.

3) l. c. S. 425.

4) ibid.

Während nur sehr wenige Eigenschaften sich in eine mathematische Beziehung zum Atomgewichte bringen lassen, stehen die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe in innigster Beziehung zum Atomvolumen.

Härte, Elastizität, innere Reibung, Weglänge und Diffusionsgeschwindigkeit, Siedepunkt und Verdampfungswärme, die kritischen Größen, Kompression und Kohäsion wurden bereits erwähnt, aber auch, wie die Ausführungen w. u.[1]) zeigen werden, gehören hierher Lichtbrechung und Dielektrizitätskonstante, ferner Kristallform (Isomorphie), Oberflächenspannung, Valenz, Affinität, Bildungswärme, elektromotorische Kraft usw.

Dazu kommt noch, daß die Zahlenbeziehungen zwischen den Atomräumen verwandter Elemente noch einfacher sind als diejenigen zwischen den Atomgewichten[2]), namentlich wenn man die Wirkungen des inneren Druckes ausschaltet (vergl. w. u.) und die Elemente für den Gaszustand vergleicht, sowie ferner, daß den allgemeinen Eigenschaftsänderungen, welche ein Element erfährt, indem es aus dem elementaren Zustand in denjenigen einer bestimmten Verbindungsklasse übergeht, oder von dieser in eine andere Verbindungsklasse, durchaus die gleichzeitigen Volumänderungen entsprechen. Das Metall Silber ist nahe verwandt dem Golde; dementsprechend sind auch die Atomvolumina gleich groß. Das Metall Silber hat dagegen als solches nichts gemein mit dem Metalle Natrium, wohl aber sind die Verbindungen vielfach isomorph. Ganz diesem Verhalten entsprechend sind auch die Atomvolumina von Natrium und Silber in elementarem Zustande sehr verschieden, dahingegen im Verbindungszustande gleich groß.

Alle diese Umstände haben mich veranlaßt, die folgenden Sätze auszusprechen:

1. Eine zukünftige Systematik der Elemente und ihrer Verbindungen hat in erster Linie die Eigenschaften derselben als Funktionen der Atom- und Molekularräume und der Gestalt der Atome darzustellen.

2. Wenn man die Elemente nach der Größe ihres Atomgewichtes anordnet, so finden sich in periodischen Abständen häufig Elemente, deren Atomräume in einfachen Zahlenbeziehungen stehen. In diesem Falle sind die Elemente

---

1) Vergl. J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. 40, 372, u. f. 1904.
2) Vergl. J. Traube, Raum der Atome, Ahrens Samml. l. c. S. 9 u. f.

auch in bezug auf ihre übrigen Eigenschaften miteinander verwandt.

Der periodische Abstand und das Atomgewicht ist darnach keineswegs das Entscheidende, sondern entscheidend sind in erster Linie Raum und Gestalt der Atome.

Wir wollen nunmehr noch einmal zu den nach Kopps Methode berechneten Atomräumen zurückkehren (vergl. w. o.). Es wurde bereits erwähnt, daß beispielsweise der Raum eines an Wasserstoff gebundenen Sauerstoffatoms ein kleinerer ist, als derjenige eines Sauerstoffatoms, welches etwa an Kohlenstoff gebunden ist. Eine nähere Prüfung zeigt nun, daß dieses nur deshalb der Fall ist, weil die Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff eine größere ist, als zum Kohlenstoff. In Wirklichkeit ändert sich der Raum eines Atoms von Stoff zu Stoff und ist um so kleiner, je größer die Affinität ist zu den benachbarten Atomen, mit welchen das betreffende Atom verbunden ist.

Nach diesem Satze, welcher zuerst von mir und später von Richards[1]) ausgesprochen wurde, werden die Atome als kompressibel betrachtet und es wird die Atomkontraktion als das Maß der chemischen Affinität angesehen. Es ist die vornehmste Aufgabe der Mechanochemie[2]), die Atomkontraktionen als Folgewirkungen der chemischen Reaktionen zu berechnen.

Die Feststellung der Volumänderungen eines Elementaratoms beim Übergange aus dem Elementarzustande in den Zustand der Verbindungen gestattet uns Schlüsse über das Verhalten des Elementes. Wenn beispielsweise die Kohlenstoffverbindungen in allgemeinen eine weit größere Flüchtigkeit haben als der Kohlenstoff in seinem elementaren Zustande, so steht dieses Verhalten in vollstem Einklang mit dem Umstande, daß beispielsweise der Diamant das Atomvolumen 3,4 hat, während das mittlere Kohlenstoffvolumen in den Verbindungen = 9,9 ist. Wenn umgekehrt die Alkalimetalle als Elemente flüchtiger sind als in ihren Salzen, so entsprechen diesen Unterschieden auch die Unterschiede im Atomvolumen. Schwefel hat im elementaren Zustande und in vielen organischen Verbindungen das gleiche Atomvolumen, und dementsprechend ist auch die Flüchtigkeit nicht allzu verschieden. $KJ$ ist flüchtiger als $KBr$ und dieses wiederum flüchtiger als $KCl$; ganz diesem Verhalten entsprechen die Kontraktionen der Atome. In den flüchtigen Verbindungen $Ni(CO)_4$,

1) J. Traube, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 7, 203, 1905. Ich habe dort in vielen Punkten meine Prioritätsrechte gegenüber Richards wahren müssen.

2) Vergl. meinen Grundriß d. physik. Chemie. Enke, Stuttgart 1904, S. 225.

$Zn(CH_3)$ usw. haben $Ni$, $Zn$ usw. wesentlich größere Volumina, als sonst und so bestehen auch in dieser Hinsicht zwischen Flüchtigkeit und Volumen die innigsten Beziehungen.

Da die Atome durch den Affinitätsdruck komprimiert werden, so muß der innere Druck, welcher selbst bei den meisten Flüssigkeiten von der Größenordnung ca. 1000 Atm. ist, in gleicher Weise wirken; daraus folgt, daß die Volumina der Atome im Gaszustande größer sein müssen als im Flüssigkeitszustande. Ein Gason ist größer als ein Fluidon. Der Übergang des Fluidons in das Gason entspricht einer Volumvermehrung bei Drucksteigerung. Das dritte Volumen der Isothermen wird hiermit verwirklicht. Auch die Überhitzungserscheinungen finden dadurch eine einfache Deutung. Ebenso wird verständlich, weshalb bei Stoffen mit mehratomigen Molekülen die Verdampfungsarbeit[1]) größer ist als

$$\int \frac{a}{v^2}\, dv.$$

Es ist bemerkenswert, daß bei verwandten Elementen[2]) die kleinen Abweichungen im Atomvolumen den inneren Drucken parallel gehen, wie folgende Tabelle zeigen möge:

| | Atomvol. *cc* | Innerer Druck, Atm. |
|---|---|---|
| *Pd* . . . . . . . . . | 9,30 | 224 000 |
| *Pt* . . . . . . . . . | 9,06 | 320,000 |
| *Jr* . . . . . . . . . | 8,61 | 457 000 |
| *Os* . . . . . . . . . | 8,51 | 486 000 |

Im Gaszustande sind demnach die Atomvolumina verwandter Elemente wahrscheinlich noch ähnlicher, als im festen und flüssigen Zustande.

Sehr zu denken gibt der Umstand, daß bei den Metallen ganz allgemein und einigermaßen auch bei den Metalloiden der innere Druck mit zunehmendem Atomvolumen abnimmt.[3]) Im Gaszustande sind daher die Atomvolumina der Elemente sicherlich weit weniger verschieden. Sollten dieselben etwa für die Metalle allgemein gleich groß sein?

Von besonderer Bedeutung sind die zuerst von mir u. a. erkannten[4]) Beziehungen zwischen den Atomkontraktionen und den thermochemischen Konstanten. Richards[5]) hat alsdann an einem großen

1) J. Traube, Grundriß d. Phys. Chem., Stuttgart 1904, S. 116.
2) J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 376, 1904.
3) J. Traube, ibid. **34**, 416, 1903.
4) J. Traube, ibid **3**, 23, 1892.
5) Richards, Zeitschr. Phys. Chem. **40**, 169 und 602, 1902.

Zahlenmaterial gezeigt, daß eine weitgehende Parallelität zwischen Bildungswärme und Atomkontraktion besteht.

Die folgende Tabelle[1]) enthält beispielsweise die Kontraktionen einiger Metallbromide entsprechend 2 Atomen Brom, sowie die Bildungswärmen, entsprechend 2 Atomen Brom in Kilo-Joules nach Richards:

| | Kontrakt. | Bildungswärme |
|---|---|---|
| Kalium | 53,6 | 786 |
| Natrium | 30,0 | 718 |
| Strontium | 27,1 | 659 |
| Baryum | 25,8 | 711 |
| Calcium | 16,4 | 648 |
| Kadmium | 7,1 | 315 |
| Zink | 5,8 | 318 |

Demnach ist jeder thermochemische Vorgang auf einen mechanochemischen zurückzuführen, und man darf behaupten, daß die Reaktionswärmen in erster Annäherung gleich sind der Summe der mechanischen Arbeiten, welche in der Gesamtkontraktion der Moleküle (bestehend aus den Kontraktionen der Atome sowie des Kovolumens) sich geltend machen.

Diese Beziehungen werden besonders bedeutungsvoll in elektrochemischer Hinsicht.

Bedenkt man, daß einerseits die elektrische Energie eines galvanischen Elementes in erster Annäherung gleichgesetzt werden kann der Wärmetönung, welche unter gewöhnlichen Umständen die in Elementen sich abspielenden Prozesse zu liefern vermögen, während andererseits die Wärmetönung mit der mechanischen Kontraktionsarbeit der Atome in engstem Zusammenhange steht, so folgt, daß auch die elektrische Energie eines Elementes in der mechanischen Arbeit bei der Kontraktion der Atome ihren Ursprung hat.[2]) Besonders bedeutungsvoll wird nun in Hinsicht auf die elektrolytische Gesetze von Faraday die Feststellung von mir, (vergl. w. o.), daß gleiche Äquivalente verschiedener Ionen (beispielsweise Kalium-, Natrium-, Silberionen usw.) bei der Lösung in Wasser die gleiche Kontraktion hervorbringen.

Die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten ist nach Bodländer[3]) gleich der freien Bildungsenergie des festen Salzes. Da die Bildungs-

1) l. c. S. 601.

2) J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. 40, 382, 1904, auch Verh. Phys. Ges. 7, 205, 1905.

3) Vergl. Nernst, Theor. Chem. IV, 713, 1904.

energie von der Bildungswärme meist nicht sehr verschieden ist, und die Bildungswärmen den Atomkontraktionen parallel gehen, so folgt, daß die Zersetzungsspannungen und damit auch die elektrolytischen Lösungstensionen den Atomkontraktionen bei der Lösung der Salze im Wasser entsprechen: Es wird hiernach auch verständlich, weshalb Lösungstensionen[1]) und Oxydationswärmen der Metalle im allgemeinen einander parallel gehen.

Die Zustandsgleichung macht uns mit zwei verschiedenen Volumgrößen bekannt: 1. den Atomräumen oder der Größe $b$; 2. mit dem Kovolumen oder der Größe $v-b$. Während $b$ nur eine Funktion des Druckes ist, ändert sich $v-b$ mit Druck und Temperatur.

Es gibt nun aber noch eine 3. Volumgröße. van der Waals berechnet auf kinetischem Wege, daß $b$ nicht das von der eigentlichen Masse der Atome eingenommene Volumen ist, sondern bei Gasen das 4fache dieses Raumes. Bei Flüssigkeiten soll dieser Proportionalitätsfaktor nur etwa das 3,5fache betragen. Nach Clausius ist $b$ das Volumen des Atoms + der Hülle des dasselbe umgebenden Äthers, in welchen kein anderes Atom eindringen kann. Nach den Theorien von Clausius-Mossotti-Exner ist nun ein annäherndes Maß des von mir als Kernvolumen oder Innenvolumen der Atome bezeichneten eigentlichen Atomvolumens die Refraktionskonstante $\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\frac{1}{d}$ und es müßte somit das Außenvolumen $b$ 3,5 bis 4mal so groß sein als die Konstante von Lorenz-Lorentz.

Ich habe dargelegt, daß dieses auch annähernd zutrifft.[2]) Die folgende auszugsweise wiedergegebene Tabelle möge dieses zeigen. $b_k$ sind die Werte $b$ bei der kritischen Temperatur. Die Brechungsindices beziehen sich auf die Wasserstofflinie $\alpha$.

| | $b_k$ | $\frac{m}{d}\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}$ | $b_k : \frac{m}{d}\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}$ |
|---|---|---|---|
| $n$-Pentan | 103,3 | 25,32 | 4,03 |
| $n$-Oktan | 163,0 | 38,95 | 4,18 |
| Äthyläther | 93,6 | 22,31 | 4,17 |
| Methylacetat | 75,8 | 18,03 | 4,20 |
| Äthylalkohol | 55,6 | 12,71 | 4,37 |
| Propylalkohol | 72,5 | 17,42 | 4,16 |
| Kohlenstofftetrachlorid | 92,0 | 26,40 | 3,48 |
| Benzol | 85,4 | 25,93 | 3,29 |

1) J. Traube, Grundriß d. physik. Chem., Stuttgart 1904, S. 328.
2) J. Traube, Ann. d. Phys. (4) 5, 552, 1901.

Demnach hätten wir die 3 Volumbegriffe: Innenvolumen, Außenvolumen und Kovolumen zu unterscheiden.

Die Volumtheorie steht somit im Einklang mit der Theorie von Fresnel. Das Kovolumen entspricht dem Raume für den freien Äther, der Raum Außen-Innenvolumen demjenigen für den gebundenen Äther.

Nach den Arbeiten von Brühl u. a. ist nun die Konstante von Lorenz-Lorentz beim Übergang vom flüssigen und gasförmigen Aggregatzustande in nur sehr geringem Maße veränderlich, wohl aber macht sich der Einfluß der Konstitution auf die Atomrefraktionen, beispielsweise beim Sauerstoff- und Stickstoffatome in ganz ähnlicher Weise geltend, wie bei den Größen *b*.

Auch das Innenvolumen ist daher kompressibel. Zwar ist diese Kompressibilität für die schwächeren inneren Drucke nicht nachweisbar, wohl aber für die stärkeren Affinitätsdrucke.

---

# Volumtheorie und Elektronentheorie.

Von **J. Traube.**

Es wurde soeben erwähnt, daß die Volumtheorie mit der Theorie vom freien und gebundenen Äther im besten Einklang steht.

Beachtenswert für die Auffassung von der Konstitution der Materie und ihrer Beziehung zum Äther ist der Umstand, daß das Materievolumen (Innenvolumen) ebenso wie der Raum für den gebundenen Äther (Außenvolumen-Innenvolumen) kompressibel sind, sowie ferner, daß zwischen dem Materieraum und dem Raume für den gebundenen Äther stets Proportionalität, zwischen dem Kovolumen, d. h. dem Raume für den freien Äther und den übrigen Räumen Proportionalität bei übereinstimmenden Temperaturen besteht.

Vom Standpunkte der Elektronentheorie aus liegt es nun nahe, den Raum für den gebundenen Äther als den Elektronenraum zu betrachten, d. h. den Raum, in welchem die Elektronen ihre kreisenden Bewegungen ausführen. Das Kovolumen würde alsdann der Raum sein, welcher den Elektronen sowie materiellen Atomen beisp. bei der metallischen Leitung für ihre fortschreitenden Bewegungen zur Verfügung steht.

Für mancherlei Fragen auf dem Gebiete der Elektronentheorie ist nun offenbar die relative Größe der verschiedenen Räume, insbesondere des Kovolumens zum Gesamtvolumen von hervorragender Bedeutung.

Aus diesem Grunde stelle ich aus einer früheren Arbeit[1]) in folgender Tabelle für eine größere Anzahl von Elementen die Atomvolumina bei $0_0$ $v$, die Kovolumina $v-b$, und die Durchmesser der Kovolumina $\sqrt[3]{v}-\sqrt[3]{b}$ zusammen.

| | $v$ | $v-b$ Metalle, | $v-b$ Metalloide | $\sqrt[3]{v}-\sqrt[3]{b}$ |
|---|---|---|---|---|
| Kalium | 45,0 | 2,77 | | 0,075 |
| Natrium | 23,58 | 1,22 | | 0,051 |
| Wismut | 21,27 | | 0,23 | 0,010 |
| Tellur kr. | 19,84 | | 0,53 | 0,024 |
| Blei | 18,20 | 0,44 | | 0,021 |
| Antimon | 17,88 | | 0,19 | 0,008 |
| Thallium | 17,22 | 0,41 | | 0,020 |
| Phosphor | 16,88 | | 1,38 | 0,073 |
| Selen kr. | 16,83 | | 0,63 | 0,033 |
| Zinn | 16,23 | 0,33 | | 0,017 |
| Schwefel | 15,50 | | 0,54 | 0,029 |
| Quecksilber, flüss. | 14,66 | (0,65) | | 0,037 |
| Magnesium | 14,00 | 0,31 | | 0,018 |
| Arsen | 13,09 | | 0,07 | 0,004 |
| Kadmium | 13,02 | 0,31 | | 0,019 |
| Silicium | 12,91 | | 0,09 | 0,006 |
| Aluminium | 10,50 | 0,19 | | 0,013 |
| Silber | 10,25 | 0,178 | | 0,012 |
| Gold | 10,21 | 0,127 | | 0,009 |
| Palladium | 9,30 | 0,10 | | 0,008 |
| Zink | 9,14 | 0,206 | | 0,016 |
| Platin | 9,06 | 0,07 | | 0,006 |
| Iridium | 8,61 | 0,049 | | 0,004 |
| Osmium | 8,51 | 0,046 | | 0,004 |
| Rhodium | 8,51 | 0,058 | | 0,005 |
| Ruthenium | 8,43 | 0,067 | | 0,005 |
| Kupfer | 7,13 | 0,096 | | 0,010 |
| Eisen | 7,12 | 0,070 | | 0,007 |
| Kobalt | 6,86 | 0,068 | | 0,007 |
| Nickel | 6,60 | 0,08 | | 0,008 |
| Graphit | 5,22 | | 0,037 | 0,004 |
| Diamant | 3,41 | | 0,0047 | 0,0006 |

1) J. Traube, Zeitschr. anorgan. Chem. 34, 414, 1903.

Man erkennt zunächst, daß bei den Metallen Kovolumen und Gesamtvolumen parallel gehen. Ausnahmen bilden insbesondere Zink und Kupfer.

Bemerkenswert ist vor allem die Kleinheit der Kovolumina gegenüber dem Gesamtvolumen.

Es scheint mir, daß dieser Umstand bisher in der Elektronentheorie nicht genügend beachtet wurde.

In den Theorien der Elektrizitätsleitung von Riecke, Drude und Lorentz wird, von kinetischen Vorstellungen ausgehend, angenommen, daß die Elektronen unter fortwährenden Zusammenstößen mit den positiven Metallionen in den Drähten vorwärtseilen. Unter diesen Annahmen wird u. a. die Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme der mittleren Weglänge der Elektronen direkt proportional gesetzt. Da nun nach den Anschauungen der Volumtheorie diese Weglänge dem Durchmesser des Kovolumens $\sqrt[3]{v} - \sqrt[3]{b}$ proportional ist, so müßte die Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme mit zunehmendem Kovolumen wachsen. Gerade das Umgekehrte ist aber stets der Fall. Die besten Leiter für Elektrizität und Wärme zeichnen sich durch sehr kleine Kovolumina aus. Die nichtmetallischen Leiter unterscheiden sich von den Metallen in erster Linie durch die wesentlich größeren Kovolumina, vor allem aber nimmt die Leitfähigkeit der Metalle mit abnehmender Temperatur zu, während das Kovolumen abnimmt und beim absoluten Nullpunkt jedenfalls von 0 nicht sehr verschieden ist.

Es ist ferner beispielsweise für Silber der Rauminhalt des Kovolumens nur $^1/_{58}$ des Gesamtraumes. Unter diesen Umständen dürften doch die Voraussetzungen obiger Theorien nicht ganz zutreffend sein.

Ich bin ganz der Ansicht von Lenard[1]), daß die Leitfähigkeit und auch Emissivität „in erster Annäherung durch den gegenseitigen Abstand der Atome in Metall bedingt ist“ und nehme mit Lenard an, daß in den Metallen stets freie Elementarquanten vorhanden sind, die von ihren Atomen immer wieder von neuem abgegeben werden müssen, wenn Rückgang stattgefunden hat. Auch de Heen[2]) nimmt an, daß man in den Metallen eine Kette von Dissoziationen und Assoziationen hat, nicht unähnlich den Vorgängen bei den eigentlichen Elektrolyten; diese Vorstellungen würden aber zu dem Ergebnisse führen, daß die Leitfähigkeiten der Weglänge der Elektronen umgekehrt proportional sind.

1) Lenard, Ann. d. Phys. (4) **17**, 243, 1905.

2) de Heen, La Matière 1905 und Mém. de la Soc. Roy. de Liège. (3) VI, 1905.

Auch in bezug auf die Absorption der Elektronen bei der Durchdringung von Metallplatten möchte ich der gleichen Anschauung den Vorzug geben.

Ich glaube, daß bei weiteren Untersuchungen sich die Abweichungen vom Massenproportionalitätsgesetze von Lenard als sehr erheblich herausstellen würden und weise auf die folgende Beziehung hin: Unter $\frac{\alpha}{\text{Dichte}}$ finden sich in der folgenden Tabelle für *Al*, *Ag*, *Au* und *Cu* nach den Untersuchungen von Lenard[1]) sowie Becker[2]) die Quotienten aus Absorptionskoeffizienten und Dichte. Unter $v - b$ sind die Kovolumina danebengestellt.

| | $\frac{\alpha}{\text{Dichte}}$ | $v - b$ |
|---|---|---|
| Aluminium | 1643 | 0,19 |
| Silber | 1634 | 0,18 |
| Gold | 1406 | 0,13 |
| Kupfer | 1341 | 0,10 |

Hinweisen möchte ich ferner auf die Absorptionsmessungen von Lenard und Becker (vgl. l. c.) bei Gasen, sowie die von Becker gefundene Beziehung der Absorptionskoeffizienten, der um 1 verminderten Dielektrizitätskonstante und der Querschnittssumme der Atome. Ich bemerke einstweilen nur, daß, von ganz anderen Vorstellungen ausgehend, die Proportionalität der Atomräume und der um 1 verminderten Dielektrizitätskonstante von mir bereits früher[3]) erkannt wurden und werde ich in einer besonderen Arbeit demnächst auf diesen Gegenstand zurückkommen.[4])

Weiter von Interesse für die Elektronentheorie ist die Feststellung der Volumtheorie, daß die Elektronenräume kompressibel sind, und daß bei der Bildung einer Verbindung die Atomkontraktionen ein Maß der Affinitäten sind. Ob wir uns nun zu denken haben, daß hier Elektronen, oder etwa eine denselben entsprechende Äthermenge entweicht, oder aber ob eine entsprechende Ätherverdichtung stattfindet, darüber gibt die Volumtheorie einstweilen keine sichere Auskunft.

Bekanntlich können Elemente wie Stickstoff und Phosphor 3wertig und 5wertig reagieren. Vermitteln nun die Elektronen die gegenseitige Bindung der Atome, so dürfte die Feststellung von Interesse sein, daß

---

1) Lenard, Wied. Ann. **56**, 255, 1895.
2) Becker, Ann. d. Phys. **17**, 446, 1905.
3) J. Traube, Raum der Atome, Ahrens Samml. l. c. S. 74.
4) Vergl. Augustheft d. Ber. d. d. chem. Ges.

jene beiden Elemente, wenn dieselben mit 5 Valenzen in Bindung treten, ein weitaus größeres Volumen einnehmen, als im 3wertigen Zustande. Es scheint, daß allgemein ein Anwachsen der Valenz eines Elementes von einem Anwachsen des Volumens begleitet ist.

Die elektromotorische Kraft eines Elementes, beispielsweise eines Daniell, ist — in erster Annäherung — bestimmt durch die Wärmemengen, welche unter gewöhnlichen Umständen bei den im Elemente sich abspielenden Reaktionen entbunden werden. Diese Wärmemengen sind aber wiederum in erster Annäherung anzusehen als das Ergebnis der mechanochemischen Arbeiten der Atomkontraktionen. Somit führt die Volumtheorie die elektrische Energie zurück auf die Atomkontraktionen (beispielsweise bei der Bildung von $Zn\,SO_4\,aq$ und Zersetzung von $Cu\,SO_4\,aq$), während die Elektronentheorie die Elektronen in Wirksamkeit treten läßt. Besonders bemerkenswert ist hierbei nun folgendes übereinstimmende Ergebnis beider Theorien:

Nach der Elektronentheorie ist jedes äquivalente Ion mit der gleichen Anzahl von Elektronen verbunden, welche durch die Lösung transportiert und an den Polen abgeschieden werden.

Nach der Volumtheorie (vergl. die vorhergehende Arbeit) bringt jedes äquivalente Ion eine gleich große Kontraktion im Wasser hervor, d. h. es verdichtet oder verdrängt die gleiche Äthermenge und führt dieselbe von Pol zu Pol. Denken wir an unsere Vorstellungen über die Natur des Elektrons, so erkennen wir, wie hier die Volumtheorie mit den Annahmen der Elektronentheorie in gutem Einklang steht.

Auch noch in einer ganz anderen Richtung ergibt sich eine beachtenswerte Konvergenz der Anschauungen beider Theorien.

Die Unzulänglichkeit des periodischen Systemes und die mannigfaltigen Beziehungen der Eigenschaften von Elementen und Verbindungen zu den Atomräumen haben mich zu dem Satze geführt (vergl. vorige Arbeit): Wenn man die Elemente nach der Größe ihres Atomgewichtes anordnet, so finden sich in periodischen Abständen häufig Elemente, deren Atomräume in einfachen Zahlenbeziehungen stehen. Wenn dieses der Fall ist, sind die Elemente auch in bezug auf ihre übrigen Eigenschaften miteinander verwandt.

Raum und Gestalt der Atome, nicht aber die Masse sind in erster Linie entscheidend für die Eigenschaften der Stoffe.

Zu ganz entsprechenden Schlüssen ist nun J. J. Thomson[1]) gelangt. Indem derselbe die Atome aus Elektronen aufbaut, zeigt er, wie Systeme aus 1, 2, 3, 4 .... Elektronen unter der Einwirkung einer äußeren Kraft sich polyedrisch in der Weise anordnen müssen, daß in periodischen Abständen Elektronenpolyeder von entsprechender Gestalt und entsprechendem Rauminhalt wiederkehren werden; es gelingt J. J. Thomson somit, mit Hilfe der Elektronentheorie in bezug auf die Systematik der Elemente Anschauungen zu entwickeln, welche sich mit denen der Volumtheorie decken.

Indem ich auf diese wenigen Berührungspunkte beider Theorien hinweise, bin ich mir bewußt, daß einstweilen noch sehr wenig erreicht wurde. Doch glaube ich, in demnächstigen Mitteilungen zeigen zu können, daß bei der fortschreitenden Entwicklung der Elektronentheorie die Beachtung der Volumtheorie von Nutzen sein wird.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. **7**, 137, 1904; Elektrizität und Materie, Braunschweig 1904, S. 72.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

(Eingegangen 14. Juni 1906.)

---

# Der Stand der Forschung über den Lichtbogen.

Von **C. D. Child.**

Literatur.

1. L. Arons, Über den Lichtbogen zwischen Quecksilberelektroden, Amalgamen und Legierungen. Wied. Ann. **47**, 767, 1892; **58**, 63, 1896.
2. E. Merritt and O. M. Stewart, The electric peculiarities of the vapor from a carbon arc. Phys. Rev. **7**, 129, 1898.
3. L. Arons, Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden in Stickstoff und Wasserstoff. Ann. d. Phys. (4) **1**, 700, 1900.
4. C. D. Child, A dissociation theory of the electric arc. Phys. Rev. **10**, 151, 1900. Phys. Zeitschr. **1**, 593, 1900.
5. C. D. Child, The velocity of ions drawn from the electric arc. Phys. Rev. **12**, 137, 1901; **14**, 65, 1902.
6. Corbino e Liga, Atti Ass. el. **5**, 1901.
7. H. J. Hotchkiss, The counter E.M.F. of the arc. The Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, Nr. 2, 1901.
8. B. Monasch, Untersuchungen über den Wechselstromlichtbogen bei höherer Spannung. Elektrot. Zeitschr. **23**, 956, 1902.
9. M. v. Reckinghausen, Über die Quecksilberdampflampe von P. C. Hewitt. Elektrot. Zeitschr. **23**, 492, 1902.

**1903.**

10. W. B. von Czudnochowski, Zwei Beobachtungen eigenartiger Bewegungserscheinungen am freien Kohlelichtbogen. Phys. Zeitschr. **4**, 845.
11. W. B. von Czudnochowski, Flammen- oder Effektbogenlicht. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 157.
12. G. Granqvist, Über die Bedeutung des Wärmeleitvermögens der Elektroden beim elektrischen Lichtbogen. Mitgeteilt der Königl. Ges. d. Wiss. zu Upsala. 56. S. Upsala.
13. C. E. Guye et B. Monasch, Recherches sur l'arc alternatif de très faible intensité jaillissant entre électrodes métalliques. Arch. sc. phys. et nat. (4) **15**, 15 mars; Éclair. électr. **34**, 28 février et 4 avril.
14. W. Mitkiewicz, Zur Frage nach dem Mechanismus des Voltabogens. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, Phys. Teil, 507 und 675.
15. B. Monasch, Pulsierende Gleichströme im Wechselstromlichtbogen. Elektrot. Zeitschr. **24**, 336.
16. E. Rasch, Flammen- und Effektbogenlicht. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 276.
17. G. Schulze, Über die Spannungsverluste im elektrischen Lichtbogen. Diss. Hannover; Ann. d. Phys. (4) **12**, 828.
18. J. Stark, Induktionserscheinungen am Quecksilberlichtbogen im Magnetfeld. Phys. Zeitschr. **4**, 440.
19. J. Stark, Über eine Erscheinung am Quecksilberlichtbogen im Magnetfeld. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 87.
20. J. Stark, Zur Kenntnis des Lichtbogens. Ann. d. Phys. (4) **12**, 673.
21. J. Stark und M. Reich, Druckbeobachtungen am Quecksilberlichtbogen. Phys. Zeitschr. **4**, 321.
22. De Valbreuze, The mercury arc. Soc. Int. Electr. Bull. **3**, 518.

**1904.**

23. L. Cassuto, Der Lichtbogen zwischen Quecksilber und Kohle. Phys. Zeitschr. **5**, 263. — L'arco elettrico fra mercurio e carbone. N. Cim. (5) **7**, 437.
24. C. D. Child, The electric arc. Presented at Intern. Electr. Congr. St. Louis.
25. C. D. Child, The electric arc. Phys. Rev. **19**, 117.
26. W. Duddell, On the resistance and electromotive forces of the electric arc. Phil. Trans. A. **203**, 305.
27. C. Heinke, Untersuchungen an Wechselstromlichtbogen. Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleißes **83**, 403.
28. O. Lummer und E. Gehrcke, Über eine Kadmiumamalgamlampe aus Quarz. Zeitschr. f. Instrkde. **24**, 296.
29. E. Martiny, Wirkung magnetischer Querkräfte auf einen Gleichstromlichtbogen mit geradliniger Strombahn. Diss. Rostock; Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 199.
30. W. Mitkiewicz, Über die geringste zur Aufrechterhaltung des Volta-

bogens erforderliche E.M.K. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, Phys. Teil, 259.

31. W. Mitkiewicz, Über die elektromotorische Gegenkraft des Voltabogens. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **36**, Phys. Teil, 13.
32. G. W. Pierce, Concerning the Cooper Hewitt mercury interrupter. Proc. Am. Acad. **89**, 389. — Über die Cooper-Hewittsche Quecksilberbogenlampe als Funkenstrecke. Phys. Zeitschr. **5**, 426.
33. J. Stark, Zündung des Lichtbogens an Metalloxyden. Phys. Zeitschr. **5**, 81.
34. J. Stark, Quecksilber als kathodische Basis des Lichtbogens. Phys. Zeitschr. **5**, 750.
35. J. Stark und L. Cassuto, Der Lichtbogen zwischen gekühlten Elektroden. Phys. Zeitschr. **5**, 264. — L'arco elettrico fra elettrodi raffreddati. N. Cim. (5) **7**, 425.
36. C. P. Steinmetz, The magnetic arc lamp. Lond. Electr. **53**, 345.
37. C. W. Waidner and G. K. Burgess, On the temperature of the arc. Bull. of Bureau of Standards **1**, 109; Phys. Rev. **19**, 241.
38. W. S. Weedon, A contribution to the study of the electric arc. Presented at the Electro-chemical Soc. at Washington, D. C. Apr. 1904.
39. E. Weintraub, The arc in metallic vapour in an exhausted space. Phil. Mag. (6) **7**, 95.
40. A. P. Wills, The conductivity of electricity through mercury vapor. Phys. Rev. **19**, 65.

**1905.**

41. C. G. Becknell, The residual electromotive force of the carbon arc. Phys. Rev. **21**, 181.
42. A. Blondel, Les phénomènes de l'arc chantant. C. R. **140**, 1680; Eclair. électr. **44**, 41 und 81.
43. C. D. Child, The electric arc in a vacuum. Phys. Rev. **20**, 364.
44. C. D. Child, The arc in a magnetic field. Phys. Rev. **20**, 100.
45. A. Hoerburger, Der Kohlenlichtbogen im Vakuum. Diss. Greifswald; Beibl. **29**, 883.
46. R. E. Loving, The arc in high vacua. Astrophys. Journ. **22**, 285.
47. H. Th. Simon, Über die Dynamik der Lichtbogenvergänge und über Lichtbogenhysteresis. Phys. Zeitschr. **6**, 297; Elektrot. Zeitschr. **26**, 818 und 839.
48. J. Stark und R. Küch, Elektrische und spektrale Eigenschaften des Lichtbogens zwischen *Cd*-, *Zn*-, *Pb*-, *Bi*-, *Sb*-, *Te*- und *Se*-Elektroden in evakuierten Quarzglasröhren. Phys. Zeitschr. **6**, 438.
49. J. Stark, T. Retschinsky und A. Schaposchnikoff, Untersuchungen über den Lichtbogen. Ann. d. Phys. (4) **18**, 213.

**1906.**

50. C. D. Child, Conductivity of the vapor from the mercury arc. Phys. Rev. **22**, 221.
51. J. Pollak, Potentialmessungen im Quecksilberlichtbogen. Ann. d. Phys. (4) **19**, 217.

52. J. J. Thomson, Some applications of the theory of electric discharge through gases to spectroscopy. Nature 73, 495.

---

53. Mrs. H. Ayrton, The electric arc. 1902.
54. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. 1902.
55. J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases. 1903.
56. W. B. von Czudnochowski, Das elektrische Bogenlicht. 1904 ff.
57. B. Monasch, Der elektrische Lichtbogen bei Gleichstrom und Wechselstrom. 1904.

In den letzten paar Jahren hat man von neuem begonnen, sich für den elektrischen Lichtbogen zu interessieren. Der Grund hierfür liegt einerseits in dem Umstande, daß neue Lampenformen für den praktischen Gebrauch entwickelt und auf den Markt gebracht worden sind, andererseits darin, daß man die Ionentheorie zur Erklärung der Lichtbogenerscheinungen herangezogen hat. Die Untersuchungen lassen sich in drei Klassen teilen: Die erste Klasse umfaßt neuere Experimentaluntersuchungen über Erscheinungen, welche man schon in früherer Zeit untersucht hatte, wie beispielsweise über die elektromotorische Gegenkraft, den scheinbaren Widerstand und die Temperatur des Bogens; in die zweite Klasse gehören die Versuche an anderen Bogen als an dem zwischen Kohleelektroden in Luft, wie an Bogen zwischen Metallelektroden und an solchen im Vakuum; die dritte Klasse endlich umfaßt die Theorien des Bogens und die Experimentaluntersuchungen, welche diese Theorien stützen sollen.

In dem nachstehenden Bericht soll besonders auf die theoretischen Arbeiten Nachdruck gelegt werden. Ich werde von den in neuerer Zeit veröffentlichten Experimentaluntersuchungen solche besprechen, die nach meinem Dafürhalten von gewisser Tragweite für die Erklärung der Erscheinungen sind. Die Gegenstände von mehr praktischem Interesse, wie die Verbesserungen der Lampenformen oder die Photometrie verschiedener Lampen und andere Punkte ähnlicher Natur, sehe ich mich veranlaßt zu übergehen.

## Elektromotorische Gegenkraft des Bogens.

Von den bereits in früheren Zeiten diskutierten Fragen werden wir zunächst die nach der elektromotorischen Gegenkraft des Bogens zu betrachten haben. Dieser Gegenstand wurde ein Streitpunkt zu einer Zeit, da man über die Natur der Erscheinungen noch weniger wußte als heutzutage, und da noch die Frage offen war, ob eine solche E.M.K. überhaupt bestehe. Gegenwärtig dreht sich die Frage wesentlich um die Definition. Definiert man die elektromotorische Gegenkraft,

wie es manche tun, so ist sie eine Größe von wesentlichem Betrage. Duddell (26, Seite 306)[1]) sagt z. B. bei der Definition der elektromotorischen Gegenkraft folgendes: „Die Energie, welche auf elektrischem Wege zwischen der Stromquelle und dem Apparate übergeführt wird, kann in zwei Teile zerlegt werden: der eine Teil ist irreversibel, so daß die Richtung der übergeführten Energie ungeändert bleibt, wenn man sich die Stromrichtung umgekehrt denkt; der zweite Teil ist reversibel. Findet man nun, daß der irreversible Energietransport dem Quadrate der Stromstärke und der reversible der ersten Potenz der Stromstärke proportional ist, wenn auf irgendeine Weise die Versuchsbedingungen vollkommen konstant gehalten werden, dann soll der Quotient aus dem irreversiblen Anteil an der übertragenen Energie durch das Quadrat der Stromstärke als der Widerstand und der Quotient aus dem reversiblen Anteil der übertragenen Energie durch die erste Potenz der Stromstärke als die elektromotorische Gegenkraft des Apparates definiert werden."

Zur Untersuchung der elektromotorischen Gegenkraft schickte Duddell einen Gleichstrom durch den Bogen und lagerte über diesen Gleichstrom einen Wechselstrom. Die Frequenz des Wechselstromes wurde gesteigert, bis er mit seiner E.M.K. in Phase war. Unter diesen Bedingungen wurde das Verhältnis zwischen der Stromstärke und der Potentialdifferenz an den Elektroden als der „wahre Widerstand" des Bogens angesehen. Die elektromotorische Gegenkraft war die Differenz zwischen der beobachteten Potentialdifferenz des Gleichstromes und dem „wahren Widerstand".

Es erwies sich als notwendig, eine Frequenz von 100000 Wechseln in der Sekunde für Bogen zwischen Massivkohlen und eine solche von 26000 Wechseln für Dochtkohlen zu verwenden. In einem von ihm untersuchten Falle kam Duddell zu dem Schlusse, daß eine tatsächliche elektromotorische Gegenkraft von angenähert 11 Volt vorhanden war. Weitere Beobachtungen führten ihn dann zu der Überzeugung, daß eine elektromotorische Gegenkraft von ungefähr 17 Volt in der Nachbarschaft der positiven Kohle und eine elektromotorische Gleichkraft von 6 Volt in der Nachbarschaft der negativen Kohle bestehe, und daß diese beiden E.M.K. zusammen die elektromotorische Gegenkraft von 11 Volt lieferten.

Diese (gesamte) elektromotorische Gegenkraft schwankte, je nach den verwendeten Kohlen und Stromstärken, zwischen 11,2 und 18,5 Volt.

1) Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die eingangs gegebene Literaturzusammenstellung. (D. Übers.)

Heinke (27) bediente sich bei der Untersuchung der elektromotorischen Gegenkraft des Bogens einer ziemlich ähnlichen Methode. Er schloß, daß die elektromotorische Gegenkraft einen noch größeren Wert haben müsse, als den ihr von Duddell beigelegten. Er sagt hierüber: „so würde etwa nur rund $^1/_8$ der beobachteten Gleichspannung, d. s. hier etwa 6 Volt, zur Überwindung des Ohmschen Widerstandes im Lichtbogen dienen, während der Rest von gegen 40 Volt als Polarisationsspannung oder Gegen-E.M.K. (Kathoden- und Anodenfall) anzusehen wäre.“ —

Mehrere Forscher haben dagegen die elektromotorische Gegenkraft des Bogens nach Entfernung der angelegten E.M.K. untersucht. Hotchkiss (7) benutzte einen Oszillographen mit einer Periode von 0,0002 Sekunden und fand keine E.M.K. von mehr als $^2/_3$ Volt. Corbino und Liga (6) schlossen ebenfalls, daß nach dem Erlöschen des Bogens keine elektromotorische Gegenkraft herrsche. Diese beiden Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse von Blondel (C. R. **125**, 164, 1897), welcher fand, daß 0,005 Sekunden nach dem Erlöschen des Bogens keine elektromotorische Gegenkraft von der Größe 0,16 Volt vorhanden war.

Becknell (41) fand indessen, daß mehrere Sekunden lang nach dem Abschalten der angelegten E.M.K. eine beträchtliche E.M.K. vorhanden sei. Er bestimmte ihren Betrag, indem er eine bekannte Potentialdifferenz gegen sie abglich, und gibt ihren Maximalwert zu 0,63 Volt an. Dieses Maximum trat erst 0,3 Sekunden nach dem Abschalten der angelegten E.M.K. auf. Von diesem Zeitpunkt an nahm die elektromotorische Gegenkraft nahezu gleichförmig ab, bis sie nach Verlauf von 7 Sekunden einen Wert von 0,05 Volt erreicht hatte. Becknell fand auch den Widerstand gleich nach Erlöschen des Bogens klein.

Den Zeitpunkt der ersten Beobachtung gibt er nicht genau an, auch gibt er keine Daten für mehr als eine Kohlensorte. Es ist daher nicht möglich, eine Erklärung dafür zu geben, weshalb seine Resultate von denen anderer Beobachter verschieden sind.

Simon (47) gibt in einer wertvollen Veröffentlichung aus dem Jahre 1905 die Beziehung zwischen der Stromstärke und der Potentialdifferenz an den Elektroden des Bogens nach Untersuchungen mit einem Oszillographen und mit einer von Wehnelt für elektrostatische Ablenkungen modifizierten Braunschen Röhre. Er fand so die von ihm als „Charakteristik“ bezeichnete Kurve. Diese untersuchte er unter verschiedenen Verhältnissen und fand so die zur Unterhaltung

des Bogens notwendige Bedingung. Auf Grund seiner Ergebnisse erklärt er auch den „selbsttönenden“ Lichtbogen **Duddells**.

## Temperatur des Bogens.

Eine genauere Kenntnis der Strahlung glühender Körper hat zu weiteren Untersuchungen über die Temperatur der Kohlen des Bogens geführt. Eine Übersicht über die einschlägigen Arbeiten geben **Waidner** und **Burgess** (37). Ihrer Veröffentlichung ist die folgende Tabelle I entnommen.

Tabelle I.

| Beobachter | Absolut. Temperat. d. Bog. | Methode |
|---|---|---|
| Le Chatelier . . . . | 4370 | Photometrisch: Intensität des roten Lichtes. |
| Violle . . . . . . . | 3870 | Kolorimetrisch: Spezifische Wärme der Kohle. |
| Wilson und Gray . . | 3600 | Empirische Beziehung für die Gesamtstrahlung von Kupferoxyd. |
| Wanner . . . . . . | (a) 3700—3900 | (Verschieden, je nach den verwandten Kohlen.) Photometrisch nach dem Wienschen Gesetz. |
| Very . . . . . . . | zw. 3600 u. 4000 | Wellenlänge maximaler Energie. Wiensches Verschiebungsgesetz $\lambda_{max}\, T = C$. |
| Lummer u. Pringsheim | zw. 3750 u. 4250 | Desgl. |
| Féry . . . . . . . | (a) 3760 | Gesamtstrahlung: Stefan-Boltzmannsches Gesetz. |
| Waidner und Burgess. | (a) 4150 | Photometrisch: Wiensches Gesetz. |
| | 3690 | Pyrom. v. Holborn-Kurlbaum. } Wiensches Ges. |
| | (b) 3680 | Pyrometer von Wanner. } Wiensches Ges. |
| | 3720 | Pyrometer von Le Chatelier. } Wiensches Ges. |

(a) Schwarze Temperatur.

(b) Reines Graphit gibt eine Temperatur, die nicht mehr als 50° höher liegt.

„Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, daß die auf die Extrapolation der **Wien**schen Gleichung aufgebauten photometrischen Methoden zeigen, daß die „schwarze“ Temperatur des Bogens (für reines Graphit) mindestens 3750° abs. beträgt, daß also seine wahre Temperatur noch höher sein muß. Es läßt sich unmöglich angeben, wieviel höher sie sein muß, solange wir keine bestimmtere Kenntnis über die Abweichung der Kohle von der Strahlung eines schwarzen Körpers besitzen. Auf Grund des besten uns gegenwärtig zur Verfügung stehenden Beobach-

tungsmaterials scheint die wahre Temperatur des heißesten Teiles der positiven Kohle zwischen $3900^0$ und $4000^0$ abs. zu liegen."

Waidner und Burgess untersuchten auch die Temperatur bei verschiedenen Stromstärken im Bogen und fanden, daß bei einer Änderung der Stromstärke von 15 auf 30 Ampere die Temperatur des positiven Kraters sich um ungefähr $70^0$ änderte.

Child (25, Seite 123) machte einen Versuch, die Temperatur des Dampfes bei einem Kohlebogen im Vakuum zu finden; er konnte indessen nichts Genaueres bestimmen, als daß die Temperatur bei einem Druck von nur 0,5 mm hoch genug war, um einen dünnen Platindraht zu schmelzen.

Die Temperatur des Quecksilberlichtbogens soll im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen über diese Form des Lichtbogens betrachtet werden.

### Der Bogen im Magnetfelde.

Die Beziehung zwischen der Potentialdifferenz an den Elektroden des Lichtbogens und der Länge des Bogens, wenn er sich in einem magnetischen Felde befindet, ist von Martiny (29) untersucht worden.

Child (44) untersuchte die Potentialdifferenz zwischen zwei Stiften, die in einen Bogen eingeführt wurden, wenn sich dieser in einem Magnetfelde befand. Es zeigte sich, daß der Stift, gegen welchen der Bogen abgelenkt wurde, ein höheres Potential hatte als der andere. Der Grund hierfür lag wahrscheinlich nicht sowohl in irgendwelcher Veränderung des Bogens selbst als vielmehr in der höheren Temperatur des erstgenannten Stiftes.

Der singende Lichtbogen ist sehr gründlich von Blondel (42) und anderen Forschern studiert worden. Dieses Phänomen liegt indessen kaum innerhalb des von uns zu behandelnden Gebietes.

### Der Lichtbogen zwischen Metallen in Luft.

Gehen wir nunmehr über zu den Messungen, die an Bogen zwischen anderen Substanzen als Kohle ausgeführt worden sind, so mögen zunächst die folgenden Arbeiten kurz erwähnt werden. Child (5, Seite 149) stellte Messungen über das Anoden- und Kathodengefälle in Lichtbogen zwischen Zink, Eisen und Kupfer an. Er fand, daß die beiden Gefälle nahezu die gleichen waren.

Schulze (17) führte Messungen an Bogen zwischen Metalloxyden in Luft aus, in einigen Fällen auch an Bogen zwischen Metallen. Er findet, daß im allgemeinen die geringsten E.M.K. erforderlich sind, wenn Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkt als Elektroden dienen.

Er folgert: „Elektrizitätsmengen, wie Starkströme sie führen, können nur dann von einem festen Körper oder einer Flüssigkeit in ein Gas übergehen, wenn sie auf den Molekülen des Körpers oder der Flüssigkeit befindlich mit denselben in das Gas austreten, also wenn der Körper verdampft."

Schulze fand weiter, daß das Anoden- und Kathodengefälle an gekühlten Elektroden höher war als an heißen Elektroden. Dies gilt besonders für die Anode. Die Zunahme des Gefälles infolge Kühlung der Kathode betrug ungefähr 2 Volt, die Zunahme infolge Kühlung der Anode ungefähr 5 Volt. Bei anderen Metallen war dieser Effekt weniger ausgeprägt.

Bei sehr kurzen Bogenlängen war die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden praktisch von der Stromstärke unabhängig. Bei größeren Bogenlängen nahm das Anodengefälle mit abnehmender Stromstärke bedeutend zu, während das Kathodengefälle wenig oder gar nicht zunahm.

Stark und Cassuto (35) fanden, daß ein Elektrolyt oder ein Metall, wenn es durch Rotation kalt erhalten wurde, wohl die Anode, aber nicht die Kathode des Bogens bilden konnte.

Child (43) fand, daß der Bogen zwischen Graphitelektroden in Luft sehr veränderlich war, daß aber, soweit eine Bestimmung möglich war, das Anoden- und das Kathodengefälle dieselben waren wie an Kohleelektroden.

### Lichtbogen zwischen Metallen in Luft bei Wechselstrombetrieb.

Guye und Monasch maßen die Potentialdifferenz an den Elektroden eines Bogens zwischen verschiedenen Metallen bei Verwendung eines Wechselstromes von 0,94 Ampere und 47 Perioden in der Sekunde. Die Länge des Bogens betrug 5 mm. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

| Körper | *C* | *Mg* | *Fe* | *Ni* | *Cu* | *Ag* | *Cd* | *Pt* | *Au* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Atomgewicht . . | 12 | 24 | 55,9 | 58,6 | 63,2 | 107,7 | 115,5 | 194,3 | 196,7 |
| Spannung . . . | 640 | 700 | 850 | 850 | 870 | 900 | 725 | 1000 | 1040 |

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Bedingungen hier sehr verwickelt sind. Der Dampf besteht ohne Zweifel aus Gasen, die sich in der Atmosphäre finden, im Verein mit den aus den Elektroden entwickelten Dämpfen. Die Potentialdifferenz variiert von Null bis zu

vielen Hundert Volt, und schließlich sind die Werte der Spannung wie der Stromstärke so beträchtlich verschieden von denen beim gewöhnlichen Bogen, daß es schwierig ist, zu entscheiden, ob die beobachteten Eigentümlichkeiten dem elektrischen Bogen oder irgendeiner anderen Form der Entladung durch Gase angehören.

Granqvist (12) untersuchte gleichfalls den Bogen zwischen Metallen bei Verwendung von Wechselstrom und erklärte die Schwierigkeit, einen solchen Bogen zu unterhalten, aus dem Umstande, daß die Wärme durch das Metall sehr schnell von dem Bogen fortgeleitet wird.

Child (43, Seite 374) fand es unmöglich, einen Bogen zwischen Elektroden aus Eisen oder Kupfer in Luft oder im Vakuum mit einer Wechselstromspannung von 220 Volt aufrecht zu erhalten. Bei Verwendung von Graphitelektroden ließ sich ein solcher Bogen nur sehr schwer unterhalten.

### Der Lichtbogen in anderen Gasen als Luft.

Die erste Arbeit von Bedeutung über den Lichtbogen in anderen Gasen als Luft war die von Arons aus dem Jahre 1900 (3). Er stellte Messungen an über die Potentialdifferenz an den Elektroden des Bogens zwischen verschiedenen Metallen in Stickstoff und in Wasserstoff. In der folgenden Tabelle III sind die von ihm an Metallen in Stickstoff gefundenen Daten wiedergegeben und den von von Lang an Metallen in Luft erhaltenen gegenübergestellt.

Tabelle III.

| Metall | Spannung in Volt | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| | in Luft (v. Lang) | in Stickstoff (Arons) | |
| *Ag* | 21 | ? | |
| *Zn* | 23 | 21—22 | Bei schwächerem Strom gemessen. |
| *Cd* | 25 | 21—22 | Bei schwächerem Strom gemessen. |
| *Cu* | 27 | 29—32 | |
| *Fe* | 29 | 19—22 | |
| *Pt* | 36 | 29—31 | Bei stärkerem Strom gemessen. |
| *Al* | 39 | 26—29 | |
| *Pb* | — | 18 | Bei schwächerem Strom gemessen. |
| *Mg* | — | 21—23 | |

Es erwies sich nicht als möglich, einen Lichtbogen zwischen Silberelektroden zu unterhalten, wenn eine E.M.K. von 105 Volt verwandt wurde und 6 Ohm mit dem Bogen in Reihe geschaltet waren. Die

Potentialdifferenzen bei Verwendung von Metallelektroden sind im allgemeinen in Stickstoff niedriger als die in Luft gefundenen. Arons meinte, daß in all diesen Fällen, wo sich ein Bogen bildete, eine chemische Wirkung auftrat.

Einen Bogen zwischen Elektroden aus irgendwelchem Metall in Wasserstoff von Atmosphärendruck vermochte er mit einer E.M.K. von 105 Volt nicht zu unterhalten. Bei kleinerem Drucke des Wasserstoffs konnte ein Bogen zwischen Elektroden aus Eisen, Silber, Platin, Blei, Aluminium, Kadmium, Zink und Magnesium unterhalten werden; mit Kupfer- und Zinnelektroden war ein Bogen bei keinem Druck des Wasserstoffes zu erhalten.

Im Jahre 1904 untersuchte Weedon (38) den Lichtbogen in Luft und in Wasserstoff, um zu erfahren, ob für den Bogen irgendein Gesetz gelte ähnlich dem Faradayschen Gesetz der Elektrolyse. Er unterhielt einen Bogen zwischen Kupferelektroden mit Wasserkühlung $1\,{}^1/_2$ Stunden lang unter Benutzung eines Stromes von 2 Ampere bei einer Potentialdifferenz von 50 Volt und fand eine Gewichtszunahme der Anode um 0,023 g und eine solche der Kathode um 0,004 g.

Mit denselben Elektroden fand er in Wasserstoff mindestens drei deutlich unterschiedene Formen des Bogens, von denen zwei ihrer Erscheinung nach mehr der Entladung in einer Geißlerschen Röhre als der gewöhnlichen Form des Lichtbogens ähneln. Für eine dieser Formen untersuchte er die Gewichtsänderung der Elektroden. Diese Form erforderte nur 0,35 Ampere und eine Potentialdifferenz von ungefähr 350 Volt. Die Betriebszeit betrug $1\,{}^1/_2$ Stunden. Die Kathode zeigte einen Gewichtsverlust von 0,004 g, und das Gewicht der Anode nahm um den gleichen Betrag zu.

Anscheinend ist bei dieser Form des Bogens das Auftreten irgendwelcher chemischer oder physikalischer Veränderung an den Elektroden nicht erforderlich. Indessen ist es fraglich, ob diese Form nicht von der gewöhnlichen Form des Bogens von Grund aus verschieden ist. Allerdings wurde der Versuch mit denselben Elektroden in Luft bei der gewöhnlichen Form ausgeführt und in diesem Falle erreichte die Menge des Kupfers, welche verändert wurde, nicht mehr als ${}^1/_{450}$ des Betrages, der bei derselben Stromstärke und in derselben Zeit bei der Elektrolyse übergeführt worden wäre. Die gefundene Veränderung scheint vielmehr von der Oxydation bei der hohen Temperatur als von irgendeiner chemischen Wirkung herzurühren.

Weedon fand, daß die Erscheinungen bei Eisenelektroden in Wasserstoff ganz ähnlich waren wie bei Kupferelektroden, nur waren

bei Eisenelektroden Anzeichen einer chemischen Verbindung des Eisens mit dem Wasserstoff vorhanden.

Bei Verwendung von Kohleelektroden in Wasserstoff trat eine Bildung von Acetylen und von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe auf. Es wurden Messungen am Bogen ausgeführt, der eine Länge von 4,6 mm bei 2 Ampere und 160 Volt hatte.

Bald darnach wurde der Bogen in Wasserstoff zwischen Graphit- und zwischen Kohleelektroden von Child (43) untersucht. Das Anoden- und das Kathodengefälle wurden bei verschiedenen Gasdrucken gemessen. Child fand, daß das gesamte Gefälle längs des Bogens zwischen Graphitelektroden bei einer Stromstärke von 10 Ampere und einem Druck von 700 mm ungefähr 130 Volt betrug. Der größere Teil dieses Gefälles lag an der Kathode. Bei einem Druck von 6 mm betrug das Gefälle an der Anode 35 Volt und an der Kathode 20 Volt.

Bei Drucken von annähernd 20 mm traten vier verschiedene Formen des Bogens auf, von denen drei den Entladungen in Geißlerschen Röhren ähnlicher waren als dem gewöhnlichen Lichtbogen.

Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff (49, Seite 223) bestimmten die elektrische Spannung zwischen Kohleelektroden und zwischen Kupferelektroden in $CO_2$ und in Wasserstoff: „Das Spannungsgefälle in der positiven Säule des Lichtbogens, als Tangente an die $V,l$-Kurve ausgedrückt in Volt.cm$^{-1}$, ist bei gleicher Stromstärke für Kohleelektroden in Wasserstoff größer als in Kohlensäure, es beträgt für 2 mm Elektrodenabstand in jenem Falle 266, in diesem 100 Volt.cm$^{-1}$. Für die stärker sich abkühlenden Kupferelektroden ist der Unterschied noch größer; das Spannungsgefälle besitzt hier den Wert 373 bezw. 60 Volt.cm$^{-1}$."

## Der Quecksilberlichtbogen.

In letzter Zeit hat man dem zuerst von Arons (1) untersuchten Quecksilberlichtbogen beträchtliche Aufmerksamkeit zugewendet. Im Jahre 1902 hat Hewitt (9) ihm eine industriell verwendbare Form gegeben. Dadurch hat diese Art des Bogens sehr an Interesse gewonnen und es hat sich auch bestätigt, daß diese Art für das theoretische Studium am besten geeignet ist, da bei ihr die Gefahr eines Auftretens von Störungen infolge chemischer Wirkungen nicht besteht, und da sie für detaillierte Messungen vorteilhafter ist als die anderen. Leider aber bestehen zwischen den von verschiedenen Beobachtern gefundenen Ergebnissen Unstimmigkeiten, und bevor diese nicht aufgeklärt sein werden, können die angegebenen Daten nicht voll ausgenutzt werden.

Hewitt fand bei der Ausgestaltung der Lampe, daß es ganz unwesentlich war, aus welchem Material die Anode bestand, solange dieses Material nur ein Leiter war und von Quecksilberdampf nicht angegriffen wurde. Es erwies sich jedoch als unmöglich, Eisen als Kathode zu verwenden. Diese Entdeckung ermöglichte ihm die Konstruktion des von ihm als „static converter" bezeichneten Apparates zur Gleichrichtung von Wechselströmen.

### Temperatur des Quecksilberlichtbogens.

Arons hat die Temperatur des Quecksilberlichtbogens mittels eines in den Bogen eingeführten Quecksilberthermometers gemessen. Er fand, daß sie zwischen 285° C und 515° C variiert. Er gab indessen theoretische Gründe an für die Annahme, daß die Temperatur weit höher sei als die höchste mit einem solchen Thermometer meßbare.

Seither sind von Wills (40) Messungen angestellt worden; er fand Werte, welche von 83° C bis 297° C schwanken. Seine Messungen wurden jedoch mit Thermoelementen angestellt, und die Lötstellen dieser nehmen nicht dieselbe Temperatur an wie der verdünnte Dampf, in den sie eingetaucht sind, und zwar gibt es zurzeit noch kein Mittel, die Differenz zwischen den Temperaturen der Lötstellen und des Dampfes auch nur schätzungsweise zu bestimmen.

### Das Kathodengefälle des Quecksilberlichtbogens.

Arons fand für das Kathodengefälle 5,4 Volt. Wills fand annähernd 5 Volt. Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff (49, Seite 243) bestimmten den Wert zu (5,27 ± 0,09) Volt. Die letztgenannten Beobachter fanden auch, daß das Kathodengefälle von der Stromstärke unabhängig war. Das Potential wurde an einer Quecksilberelektrode gemessen, so daß also keine Potentialdifferenz zwischen Anode und Sonde eingeführt wurde. Pollak fand ein etwas größeres Kathodengefälle; seine Messungen wurden jedoch mit einer Platindrahtsonde ausgeführt.

### Das Anodengefälle des Quecksilberlichtbogens.

Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff haben gezeigt, daß das Anodengefälle drei verschiedene Werte hat, entsprechend den drei verschiedenen Bedingungen, d. h. erstens für den Fall, daß die Anode von der „Anodenschicht" bedeckt und kalt ist, zweitens für den Fall, daß sie von der „Anodenschicht" bedeckt und heiß ist, und drittens für den Fall, daß sie sich im Wege der Kathodenstrahlen befindet, so daß keine „Anodenschicht" vorhanden ist.

Im ersten Falle fanden sie bei Verwendung einer Quecksilberanode als kleinsten Wert des Anodengefälles 6,35 Volt, und dieser Wert nahm annähernd um 0,1 Volt für jede Steigerung der Stromstärke um 1 Ampere zu.

An einer kalten Eisenanode war das Anodengefälle ungefähr 6 Volt und stieg mit wachsender Stromstärke ungefähr in dem gleichen Maße wie an der Quecksilberanode.

An einer Kohleanode fanden sie bei einer Stromstärke von 3 Ampere ein Anodengefälle, das von 4,7 Volt bei nicht leuchtender Anode bis zu 12,4 Volt bei hell rotglühender Anode variierte.

Diese Änderungen verlaufen genau im entgegengesetzten Sinne wie die von Wills beobachteten. Wills verwandte eine Eisenanode und bestimmte das Potentialgefälle in 1 cm Entfernung von dieser. Er machte seine Ablesungen stets, nachdem der Strom bereits einige Zeit lang durch den Bogen hindurchgegangen war. Bei einer Stromstärke von 1,25 Ampere und einer mittels eines Thermoelementes gemessenen Temperatur von 123° C betrug das Anodengefälle 6,5 Volt. Es nahm dann ab bis auf 4,6 Volt bei einer Stromstärke von 3,25 Ampere und einer Temperatur von 243° C.

Die Unstimmigkeit in dem Charakter dieser Änderungen läßt sich nicht aus dem Umstande erklären, daß Wills' Sonde weiter von der Anode entfernt war, denn die elektrische Kraft durch den Bogen wächst mit zunehmender Stromstärke. Die Unstimmigkeit kann indessen davon herrühren, daß die von Wills verwendeten Stromstärken viel kleiner waren als die von Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff benutzten und daß die Temperaturänderungen bei seinen Versuchen klein waren im Vergleich zu denen bei den Versuchen der anderen Experimentatoren.

Wills fand auch zuweilen bei anormalem Verhalten des Lichtbogens ein Anodengefälle von 15 Volt.

Pollak (51, Seite 234) fand für das Anodengefälle in 6 mm Entfernung von einer Nickelanode und bei einer Stromstärke von 6,7 Ampere den Wert 5,7 Volt.

Wenn die Anode sich im dunklen Kathodenraume befand, so fanden Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff für das Anodengefälle Werte, die zwischen 3,14 Volt bei einer Stromstärke von 3,6 Ampere und 3,65 Volt bei einer solchen von 9,3 Ampere schwankten.

### Elektrische Kraft im Quecksilberlichtbogen.

Arons fand, daß die elektrische Kraft im Quecksilberdampfe von 0,36 Volt.cm$^{-1}$ bis 2,4 Volt.cm$^{-1}$ variierte, daß sie mit zunehmender

Größe der Röhre und mit der Temperatur des Wasserbades, in welchem sich die Röhre befand, abnahm, und daß sie nahezu unabhängig von der Stromstärke war.

Wills führte eine längere Versuchsreihe über diese Größe aus. Er fand die Kraft sehr veränderlich. Der kleinste von ihm angegebene Wert ist 0,338 Volt.cm$^{-1}$ und bezieht sich auf eine Röhre von 5,08 cm Durchmesser bei Betrieb mit einem Strome von 2 Ampere und einer abgelesenen Temperatur von 101,8$^{0}$ C, welcher ein Druck von 0,31 mm entsprechen würde. Der höchste Wert für die elektrische Kraft, den er angibt, beträgt 2,04 Volt.cm$^{-1}$ und gilt für eine Röhre von 1,25 cm Durchmesser bei einer Stromstärke von 1 Ampere und einer abgelesenen Temperatur von 167$^{0}$ C, welcher ein Druck von 5,6 mm Quecksilber entsprechen würde.

Wills fand, gerade wie Arons, daß die Kraft in kleineren Röhren größer war und daß eine Erhöhung der Stromstärke zunächst keine größere elektrische Kraft erforderte, daß indessen nach kurzer Zeit eine größere Kraft erforderlich wurde, weil, nach seiner Erklärung, die Dichte des Quecksilberdampfes inzwischen größer geworden war.

Bei Temperaturänderung erhielt Wills ein Resultat, welches dem von Arons gefundenen gerade entgegengesetzt ist. Arons hatte zwei ganz verschiedene Zustände des Bogens beobachtet, einen, wenn der leuchtende Dampf die ganze Röhre erfüllte, den anderen, wenn er nur den zentralen Teil der Röhre einnahm. Wills fand, daß die elektrische Kraft mit steigender Temperatur im ersteren Fall schneller zunahm als im letzteren. In beiden Fällen aber fand er einen Verlauf der Änderung bei Änderung der Temperatur, dessen Sinn entgegengesetzt war zu dem des von Arons beobachteten Verlaufes der Änderung. Beispielsweise gibt Arons für eine Röhre von 15 cm Länge und 3 cm Durchmesser und für Stromstärken zwischen 4 und 6,3 Ampere bei einem Sondenabstand von 10 cm voneinander die folgende Tabelle IV:

Tabelle IV.

| Temperatur des Wasserbades | 20—30° | 60—70° | 80—90° |
|---|---|---|---|
| Spannungsabfall pro 1 cm | 0,65 | 0,44 | 0,36 |

Dagegen fand Wills in einer Röhre von etwa 60 cm Länge und 3,8 cm Durchmesser bei einem Sondenabstand von ungefähr 15 cm und für einen Strom von 3 Ampere bei einer Temperatur von 167$^{0}$ C eine elektrische Kraft von 0,987 Volt.cm$^{-1}$, bei 153$^{0}$ C eine solche von 0,77 Volt.cm$^{-1}$, und bei 104$^{0}$ C eine solche von 0,365 Volt.cm$^{-1}$.

Allerdings muß daran erinnert werden, daß Arons die Temperatur eines Wasserbades maß, während Wills die Temperatur des Quecksilberdampfes mittels eines Thermoelementes maß, daß ferner Wills seinen Bogen brennen ließ, bis er anscheinend einen konstanten Zustand erreicht hatte, und erst dann seine Messungen vornahm, während Arons über die Zeitdauer, während der er den Bogen betrieben hatte, keine Angaben macht. Es ist indessen zurzeit noch nicht möglich, den Grund für die Verschiedenheit zwischen den von beiden Beobachtern mitgeteilten Resultaten genauer festzustellen.

Pollak (51, Seite 239) hat kürzlich einige sehr lehrreiche Messungen ausgeführt über die Änderungen, welche der Quecksilberdampf in dem Augenblick der Zündung des Bogens erleidet, und über die elektrische Kraft in verschiedenen Teilen des Bogens. Er benutzte eine Röhre, welche oben eine Nickelelektrode und unten zwei Quecksilberelektroden hatte. Zunächst wurde ein Bogen zwischen den beiden unteren Elektroden erregt dadurch, daß man sie zur gegenseitigen Berührung brachte. Darauf wurde eine E.M.K. so an die obere Elektrode und an die als Kathode verwendete der beiden unteren Elektroden gelegt, daß diese letztere nun auch die Kathode für die neue E.M.K. bildete. Wenn der leuchtende Dampf von dem bereits gebildeten Bogen aufstieg, begann ein sehr kleiner Strom durch den anderen Stromkreis zu fließen. Dieser Strom nahm in einem Verhältnis zu, das von verschiedenen Bedingungen sehr abhängig war. Er konnte allerdings durch Einschalten von Widerstand in diesen Stromkreis konstant gehalten werden.

Es ergab sich, daß drei Stadien zu unterscheiden waren, bevor der eigentliche Bogen im zweiten Stromkreis sich ausgebildet hatte: Im ersten Stadium steigt der leuchtende Dampf von dem sogenannten „Hilfsbogenlicht“ auf, und die Anode am oberen Röhrenende ist noch von einem dunklen Raum umgeben. In diesem Stadium war die Stromstärke kleiner als $10^{-5}$ Ampere. Im zweiten Stadium erscheint eine geschichtete Entladung, welche sich nach und nach über die ganze Anode ausbreitet. Die Stromstärke betrug jetzt ungefähr $10^{-3}$ Ampere. Diese Entladungsform ging dann in einen Bogen von normalem Aussehen über, aber die Stromstärke war kleiner als die zur Unterhaltung des Bogens ohne Mitwirkung des „Hilfsbogenlichtes“ erforderliche.

Es gelang Pollak, in jedem dieser Stadien die elektrische Kraft zu messen und sogar die Potentialdifferenz zwischen den Schichten zu finden. Bei der zweiten Form betrug in einer 460 mm langen Röhre

mit einem Durchmesser von 45 mm die mittlere Stromstärke 0,0192 Ampere und die Potentialdifferenz 48,47 Volt. Von dieser Potentialdifferenz entfiel die Hälfte auf einen Raum von 8 mm Entfernung von der Anode, neun Zehntel auf 50 mm. In diesen 50 mm lagen drei Schichten, und die Potentialdifferenz zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Schichten betrug rund 7 Volt.

Bei einer mittleren Stromstärke von 0,381 Ampere und einer Potentialdifferenz von 41,88 Volt war das Gefälle in der Nähe der Anode viel kleiner, und die Schichten waren fast verschwunden. Es waren Spuren solcher Schichtung vorhanden mit einer Potentialdifferenz von 2 Volt zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Schichten.

Bei einem Strome von 1,65 Ampere und 29,16 Volt war die Form der Kurve nahezu die gleiche wie bei einem stetigen Bogen.

Pollak maß auch die elektrische Kraft im stetigen Bogen bei einer Stromstärke von 6,7 Ampere und einem Dampfdrucke von 1,33 mm. Er fand für das Kathodengefälle in 7 mm Abstand von der Kathode den Wert 6,7 Volt. Das Potential erreichte dann einen Höchstwert in 10 mm Abstand von der Kathode, auf diesen folgte in 60 mm Abstand ein Niedrigstwert und hierauf eine gleichförmige Zunahme.

Das Anodengefälle betrug in 6 mm Abstand von der Anode 5,7 Volt, blieb dann von 6 mm bis zu 20 mm Abstand nahezu konstant und zeigte dann weiterhin eine gleichförmige Zunahme.

Aus diesen Messungen schloß Pollak auf die Ladungen in der Umgebung der Elektroden und zeigte, daß nahe der Kathode ein Überschuß negativer Ladung vorhanden sei, und daß dann von 8 mm bis 100 mm Entfernung von der Kathode ein Überschuß positiver Ladung folge. An der Anode war ein Überschuß negativer Ladung in unmittelbarer Nähe der Anode selbst und ein Überschuß positiver Ladung von 12 mm bis zu 40 mm Abstand von ihr.

Einen weiteren Beweis für die hohe Leitfähigkeit des Dampfes über dem Quecksilberlichtbogen liefern die Versuche von Child (50). Es zeigte sich bei diesen nicht nur eine hohe Leitfähigkeit des leuchtenden Raumes, sondern es ergab sich auch, daß die Vorderseite dieses Raumes die größte Leitfähigkeit und die größte Leuchtkraft hatte. Die Leitfähigkeit beruhte nicht auf Strahlen, die der Bogen aussandte, auch nicht auf etwaigem Kriechen der Elektrizität längs der Glasoberfläche. Der Dampf wurde durch eine 1,2 cm weite Röhre geleitet und es wurde versucht, dem Dampfe die Ionen zu entziehen mittels Hindurchleitens zwischen zwei geladenen Elektroden; es zeigte sich indessen, daß die Leitfähigkeit des Dampfes oberhalb dieser Elektroden

dieselbe war, gleichviel, ob zwischen ihnen eine Entladung überging oder nicht. Mit anderen Worten: ein elektrisches Feld vermochte anscheinend die Ionisation nicht zu vernichten.

Es ist weiter eine Anzahl von Arbeiten über den Quecksilberlichtbogen veröffentlicht worden, welche sich mit anderen als den im vorstehenden behandelten Punkten beschäftigen. Hierzu gehören die folgenden Veröffentlichungen:

Stark und Reich (21) maßen den Druck an der Anode und an der Kathode des Quecksilberbogens und fanden, daß er bis auf 10 mm anwuchs, wenn kein Kondensationsraum mit der Röhre verbunden war. Bei Vorhandensein eines solchen Raumes stieg der Druck bis auf 5 mm. Eine Destillation des Quecksilbers trat an der Anode und eine Kondensation an der Kathode auf.

Stark (18) untersuchte den von einem Quecksilberbogen zu einem Kondensationsraume übergehenden Dampfstrom. Wenn dieser durch ein magnetisches Feld ging, so wurde eine E.M.K. senkrecht zu der Feldrichtung und zu der Bewegungsrichtung des Dampfstromes induziert. Die Größe dieser E.M.K. deutete auf eine Geschwindigkeit des Dampfstromes von annähernd $2{,}8 \times 10^4$ cm in der Sekunde hin.

Weiter fand Stark, daß, wenn er den Quecksilberbogen in ein Magnetfeld brachte, daß dann der Bogen in seinem Hauptteil wie ein gewöhnlicher Strom abgelenkt wird, daß dagegen die Strombasis in entgegengesetzter Richtung verschoben wird.

De Valbreuze (22) untersuchte die zuweilen an der Anode erscheinenden Sterne. Er fand, daß die Zündung des Bogens bei Drucken unterhalb 0,005 mm sehr schwierig ist. Die bei Drucken von 2,5, 1,5, 0,065, 0,01 und 0,006 mm erforderlichen Spannungen waren bezw. 350, 1500, 800—1000, 5000—6000 und 8000 Volt.

Cassuto (23) arbeitete mit einem Bogen zwischen Quecksilber- und Kohleelektroden im Vakuum. Er fand, daß die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden geringer war, wenn das Quecksilber die Anode bildete, als wenn es die Kathode bildete. In beiden Fällen wuchs die Potentialdifferenz ein wenig mit steigender Stromstärke.

Weintraub (39) zeigte durch mehrere Versuche, daß die primäre Ionenerzeugung an der Kathode erfolgte. Er bestätigte auch die Beobachtungen von Arons über den elektrischen Lichtbogen zwischen Amalgamen.

Die Experimentaluntersuchungen über die Geschwindigkeit der Ionen im Quecksilberlichtbogen sollen im Zusammenhange mit der Theorie des Bogens besprochen werden.

Wir können unsere Kenntnisse über diese wichtigste Form des elektrischen Lichtbogens wie folgt zusammenfassen: Wir haben nunmehr eine bestimmte Vorstellung von der Größe des Anoden- und des Kathodengefälles und besitzen eine allgemeine Kenntnis von der elektrischen Kraft im Bogen. Andererseits wissen wir nichts Genaues über die Temperatur des Quecksilberdampfes; auch herrscht einstweilen noch keineswegs Übereinstimmung hinsichtlich der genauen Beziehung zwischen der elektrischen Kraft und der Temperatur, dem Dampfdruck und den Abmessungen der benutzten Röhre.

## Der Lichtbogen im Vakuum zwischen anderen Substanzen als Quecksilber.

Arons (3, Seite 711) fand bei niedrigen Drucken zwei Formen des Lichtbogens. Beispielsweise bestand bei Verwendung einer Eisenanode und einer Quecksilberkathode und bei einem Druck von 10 mm eine Form mit einer Stromstärke von 0,47 Ampere und einer Potentialdifferenz von 88 Volt. Die andere Form erforderte eine Potentialdifferenz von 440 Volt bei einer Stromstärke von nur 0,18 Ampere.

Arons untersuchte ferner den Bogen in einem partiellen Vakuum von Stickstoff und in einem solchen von Wasserstoff. In all diesen Fällen nahm die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ab, wenn der Gasdruck abnahm.

Der Lichtbogen zwischen Kohleelektroden bei verschiedenen Drucken des eingeschlossenen Gases wurde von Child untersucht (25, Seite 120). Die folgenden Zahlen wurden bei einer Stromstärke von 10 Ampere und einem gegenseitigen Abstand der Kohlen von 7 mm erhalten.

Tabelle V.

| Druck | Gefälle an der Anode | Gefälle an der Kathode | Elektrische Kraft | Beob. Spannung zwischen den Kohlen |
|---|---|---|---|---|
| 730 | 50 | 14,1 | 23,4 | 72 |
| 500 | 45 | 14 | 23,4 | 67 |
| 300 | 43 | 14,1 | 22,4 | 65 |
| 200 | 43,5 | 15,6 | 24,5 | 64 |
| 100 | 36,5 | 17,2 | 24,5 | 60 |
| 50 | 32 | 16,5 | 22,4 | 58 |
| 30 | 30 | 16 | 22,4 | 53 |
| 20 | 28 | 13,4 | 18,9 | 48 |
| 10 | 26,8 | 10 | 15,5 | 44 |
| 5 | 25,5 | 8 | 15,5 | 38 |
| 2 | 22 | 8 | 13,3 | 35 |

Bei einer späteren Gelegenheit wurde der Bogen bei einem Druck von 0,1 mm untersucht (43, Seite 368). Dabei zeigten sich große Schwankungen in der Spannung. Der kleinste Wert betrug für den Kathodenfall 10 Volt, für den Anodenfall 8 Volt und für den gesamten Abfall 18 Volt.

Hoerburger (45) untersuchte ausführlich den Bogen zwischen Kohleelektroden bei verschiedenen Drucken und Längen. Er teilt in seiner Arbeit mehrere lehrreiche Photographien mit.

Seine Schlußfolgerungen lauten:

„Bei abnehmendem Druck ändert sich das charakteristische Aussehen des Kohlelichtbogens, indem nacheinander drei verschiedene Formen auftreten.

Mit abnehmendem Druck der umgebenden Gase von einer Atmosphäre bis zum Vakuum nimmt die Spannung am Lichtbogen konstant ab und erreicht bei 0,1 mm *Hg* einen bestimmten konstanten Wert von etwa 19 Volt.

Bei jedem Druck läßt sich die Spannung als Funktion der Bogenlänge sehr angenähert durch eine lineare Gleichung ausdrücken.

Das konstante Glied dieser Gleichung sinkt mit abnehmendem Druck von 48 bis zu 19 Volt herunter.

Der Faktor des variablen Gliedes, der Spannungsverlust für das Millimeter innerhalb des Lichtbogens, beträgt für höhere Drucke 4 Volt und nimmt bei niederen Drucken mit dem Drucke bis zu unmerklichen Werten ab.“

Im Jahre 1904 konstruierte Weintraub (39) den Quecksilberlampen ähnliche Lampen, in denen er Natrium und Kalium an Stelle des Quecksilbers verwandte. Diese Metalle greifen das Glas an, und diese Lampen konnten daher nicht länger als einige wenige Stunden betrieben werden. Hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften waren diese Lampen im wesentlichen dieselben wie die Quecksilberlampen. Die Potentialgefälle an den Elektroden waren jedoch ungefähr $^1/_2$ Volt höher als bei der Quecksilberlampe, und die elektrische Kraft im Dampf war ein wenig größer.

Lummer und Gehrcke (28) konstruierten eine Kadmiumlampe aus Quarz. Diese verhielt sich ziemlich ebenso wie eine Quecksilberlampe.

Stark und Küch (48) fanden, daß es möglich war, einen Bogen zwischen *Hg*-, *Cd*-, *Zn*-, *Pb*-, *Bi*- und *Sb*-Elektroden zu unterhalten und zwar in einem Vakuum ohne anderen Dampf als den des Elek-

trodenmaterials. Daraus geht hervor, daß keine chemische Einwirkung erforderlich war.

Der Lichtbogen im Vakuum zwischen anderen Substanzen als Kohle wurde gleichfalls von Child untersucht (43). Man kann ohne Schwierigkeit einen Lichtbogen im Vakuum erzeugen mit einem beliebigen Metall als Anode, dagegen ist es unmöglich, einen Bogen mit Platin, Eisen, Nickel, Kupfer und Silber als Kathode zu unterhalten, wenn der Druck kleiner ist als 1 mm und die angelegte E.M.K. kleiner als 100 Volt. Je höher der Schmelzpunkt liegt, um so schwieriger scheint es, den Bogen aufrecht zu erhalten. Die folgende Tabelle VI enthält die Werte für das Kathodengefälle an Metallen, die einen Bogen lieferten.

Tabelle VI.

| Metall | Kathodengefälle |
|---|---|
| Aluminium | 19 |
| Antimon | 8 |
| Zink | 9 |
| Blei | 8 |
| Kadmium | 7 |
| Wismut | 6 |
| Zinn | 8 |

Die Verhältnisse liegen in diesem Falle einfacher, als wenn die Metalle oder ihre Oxyde in Luft verwendet werden. Es kann daher nicht überraschen, daß sich hier eine einfachere Gesetzmäßigkeit beobachten läßt als bei Benutzung der Metalle in Luft.

Bei Graphitelektroden lag das Kathodengefälle zwischen 13 und 14 Volt; das Gefälle an der Anode betrug 18 oder 20 Volt, solange ein leuchtender Raum zwischen der Anode und der Kathode vorhanden war; dieses sank auf 6 Volt, wenn die Anode sich im dunklen Kathodenraum befand.

Bei allen Substanzen wurden die Potentialdifferenzen zwischen den Enden des Bogens mit zunehmendem Gasdruck größer.

Stark (33) fand, daß sich ein Bogen viel leichter unterhalten ließ, wenn ein Oxyd des Metalles als Kathode verwendet wurde, als wenn das Metall selbst als solche diente.

Die vorstehende Übersicht, so eng begrenzt wie sie ist, zeigt zur Genüge, daß unsere Kenntnis des elektrischen Lichtbogens sich in den letzten paar Jahren ungeheuer erweitert hat. Sie ist erweitert worden mehr noch durch die Entdeckung neuer Tatsachen und durch das Auftreten neuer Probleme als durch die Entscheidung alter Streitfragen.

Es sind neue Formen des Lichtbogens im Vakuum und zwischen Metallen beschrieben worden, Formen, welche zum Teil so sehr abweichen von denen, die uns vertraut sind, daß wir kaum wissen, ob wir sie als Lichtbogen ansprechen sollen oder nicht. Neue Fragen sind entstanden betreffs der alten Formen. In der Erforschung der Temperatur und der elektromotorischen Gegenkraft sind zwar große Fortschritte gemacht worden, doch kann man wohl sagen, daß diese Fragen immer noch bestehen.

Soviel aber steht fest: die gefundenen Tatsachen haben die Unmöglichkeit mancher Erklärungsweisen für den Lichtbogen ergeben und haben uns ein klareres Verständnis verschafft für die Forderungen, welche an eine richtige Erklärung zu stellen sind.

## Theorie des Lichtbogens.

Die Ionentheorie der Entladung durch Gase hat viel dazu beigetragen, die Erscheinungen des Lichtbogens unserem Verständnisse näher zu bringen. Der erste Versuch zu einer Erklärung des Bogens auf diese Weise wurde im Jahre 1900 von Child gemacht (4). Andere Erklärungen gaben dann im Jahre 1903 Stark (20) und Thomson (55, Seite 416). Hier sind auch die Arbeiten von Mitkiewitz (14) und von Simon (47) zu nennen.

Wenn auch über den großen Nutzen dieser Erklärungsweisen kein Zweifel bestehen kann, so würde es doch falsch sein, zu glauben, daß die endgültige Erklärung bereits gegeben sei. Ebenso verkehrt würde es sein, nur eine einzige dieser Erklärungsweisen zu berücksichtigen; ein solches Verfahren würde alle weitere Forschung lahm legen und würde möglicherweise dahin führen, daß wir die wahre Erklärung verfehlten. Wir wollen deshalb im folgenden versuchen, soweit dies möglich ist, die verschiedenen Theorien zu berücksichtigen, welche aufgestellt worden sind.

Allgemein wird bei diesen Erklärungsversuchen angenommen, daß der Strom hervorgerufen wird durch die Bewegung von Ionen, welche denen ähnlich sind, durch welche andere Formen der Entladung durch Gase entstehen; daß die negativen Ionen sich schneller bewegen und den größeren Teil des Stromes befördern; daß die negativen Ionen längs des ganzen Bogens erzeugt werden, daß aber der Hauptherd für ihre Erzeugung an der Kathode liegt.

In jedem Falle einer Entladung durch Gase kann man den Vorgang in drei Teile teilen: die Erscheinungen in der unmittelbaren Umgebung der Anode, die auf dem Wege des Stromes durch das Gas und

die an der Kathode. Für den Lichtbogen finden wir, daß in jedem dieser drei Teile Ionisation vorhanden sein muß. Sie muß überall im Raume zwischen den Elektroden vorhanden sein, denn sonst würde an einigen Stellen ein Überschuß positiver Ionen herrschen, und an anderen ein Überschuß negativer. Eine solche Verteilung würde einen von den gefundenen (51) verschiedenen Potentialgradienten hervorrufen. Es muß ferner an jeder Elektrode Ionisation vorhanden sein; sonst nämlich würde in der Nachbarschaft der Elektroden der Strom nur von Ionen eines einzigen Vorzeichens getragen werden, und zwar von den Ionen, die aus dem Dampfe gegen die Elektrode hingezogen werden. Wenn dies eintritt, wird der Potentialfall auf einer kurzen Strecke sehr groß. Beispielsweise läßt sich zeigen, daß in einem solchen Falle, wenn die Stromdichte 1 Ampere.$cm^{-2}$, die Ionengeschwindigkeit 1000 cm.$sec^{-1}$ bei einer elektrischen Kraft von 1 Volt.$cm^{-1}$, die Entfernung 0,1 mm beträgt, daß dann die Potentialdifferenz angenähert 100 Volt wird. Da wir nun solche Gefälle im Lichtbogen nicht haben, so können wir mit Sicherheit annehmen, daß nicht nur überall im Gase, sondern auch an den Elektroden Ionisation herrscht.

Eine Erklärung des Lichtbogens würde demnach eine Erklärung der Ionenerzeugung in diesen drei Fällen erfordern. Unter den Ursachen für die Ionisation sind zwei, welche im Hinblick auf unseren Gegenstand ein besonderes Interesse verdienen, nämlich die Ionisation durch heiße Körper und die Ionisation durch Zusammenstoß. Unter ersterer verstehen wir eine Ionisation, wie sie auftritt, wenn man Kohle oder ein Metall auf eine hohe Temperatur bringt. Diese Erscheinung ist von Stark (54, Seite 47) sowie von O. W. Richardson in dieser Zeitschrift (1, 300, 1904) beschrieben worden.

Was nun die Ionisierung durch Stoß angeht, so hat es sich gezeigt, daß ein Atom oder ein Molekül, wenn es von einem sich mit hinreichender Geschwindigkeit bewegenden Ion getroffen wird, in Teile zerfällt, welche geladen sind, das heißt in Ionen (54, Seite 53). Die positiven Ionen spielen wegen ihrer größeren Ionisierungsspannung nur an der Oberfläche der Kathode eine Rolle, wo die Ionisation notwendigerweise durch sie erzeugt werden muß.

## Die Kathode.

Am Lichtbogen sind die Erscheinungen an der Kathode die wichtigsten von allen. Sie sollen deshalb auch zuerst besprochen werden. Die wesentliche Bedingung für einen Lichtbogen ist anscheinend, daß die Kathode sehr heiß sein muß. Wie bereits erwähnt, fanden Stark

und Cassuto (35), daß ein Elektrolyt, der keine hohe Temperatur annehmen konnte, oder ein durch Rotation kalt gehaltenes Metall, wohl Anode, aber nicht Kathode eines Bogens sein konnten. Child (25, Seite 119) fand, daß ein in einen Bogen eingeführter Kohlestift selbst dann zur Anode gemacht werden konnte, wenn er nicht rotglühend war, daß dagegen das kathodische Ende des Bogens nur dann zum Überspringen auf den Stift gezwungen werden konnte, wenn dieser sich auf Weißglut befand.

Sämtliche Autoren, deren Ansichten wir hier besprechen, nehmen an, daß die Erzeugung negativer Ionen an der heißen Kathode die Grundlage für jede Erklärung des Lichtbogens ist. Sie sind jedoch nicht einig darüber, wo denn genau die negativen Ionen erzeugt werden, noch wie, noch wodurch die Größe des Kathodengefälles bestimmt wird.

### Der Punkt, an welchem die negativen Ionen erzeugt werden.

Anfänglich hatte man angenommen, daß die negativen Ionen im Lichtbogen an einer besonders heißen Stelle im Metall oder in der Kohle erzeugt würden. Gegen diese Annahme wurde dann Einwand erhoben (25, Seite 126), weil viele Substanzen als Kathode benutzt werden können, welche längst zuvor verdampfen würden, ehe sie die Temperatur erreichen, bei welcher sie negative Ionen aussenden würden, wie etwa beim Quecksilberbogen, während es andererseits unmöglich ist, einen Bogen im Vakuum zu unterhalten zwischen den Metallen, die ohne zu schmelzen auf sehr hohe Temperaturen erhitzt werden können. Ein Einwand läßt sich auch gegen die von Thomson gegebene Erklärungsform erheben: er nimmt nämlich weder eine Ionisation noch eine Wiedervereinigung der Ionen im Gas des Bogens an (25, Seite 128).

In bezug hierauf hat Stark (34) gezeigt, daß sogar beim Quecksilber an der Kathode ein Punkt vorhanden ist, welcher sehr heiß ist, und daß an diesem Punkte ein kontinuierliches Spektrum auftritt. Wir haben hier einen Zustand der Materie, der von den uns vertrauten gänzlich verschieden ist. Die Temperatursteigerung tritt hier anscheinend so plötzlich auf, daß das Metall erst gasförmig wird, nachdem die Atome in so heftige Schwingungen versetzt worden sind, daß sie Licht aussenden. Diesen Punkt bezeichnet Stark als „Strombasis“. Er sagt hierüber: „In der Tat haben alle dahinzielenden experimentellen Untersuchungen festgestellt, daß die kathodische Strombasis des Lichtbogens in allen Fällen auf Weißglut erhitzt ist und daß der

Lichtbogen nicht existieren kann, wenn das Auftreten der hohen Temperatur in seiner kathodischen Strombasis verhindert wird."

Ich werde weiter unten Gründe anführen für die Annahme, daß die Erzeugung negativer Ionen sehr viel leichter erfolgt, wenn an der Kathode entweder ein Sieden oder eine chemische Einwirkung stattfindet, so daß man möglicherweise die Strombasis als in der Oberflächenschicht der Kathode liegend anzunehmen hat.

## Die Art der Erzeugung negativer Ionen.

Einerlei ob diese Strombasis anzusehen ist als Teil eines festen, flüssigen oder gasförmigen Körpers, allgemein wird angenommen, daß die negativen Ionen an ihr in gleicher Weise ausgetrieben werden wie aus einem glühenden Platindraht im Vakuum, und wenngleich diese Annahme wahrscheinlich richtig ist, so dürfte es doch nicht unzweckmäßig sein, auch die Möglichkeit einer abweichenden Erklärungsweise in Betracht zu ziehen.

Bei der Entladung in der Geißlerschen Röhre haben wir eine Erzeugung negativer Ionen an der Kathode durch das Auftreffen der positiven Ionen auf die Atome oder Moleküle in der Nähe der Kathode. Bei gewöhnlicher Temperatur ist hierzu eine Potentialdifferenz von mindestens 300 Volt erforderlich; es ist aber vollkommen denkbar, daß bei viel höheren Temperaturen die Ionen durch viel schwächeren Anprall erzeugt werden. Cunningham (Phil. Mag. (6) **9**, 202, 1905) hat gefunden, daß sich das Kathodengefälle von 600 Volt bei einer Stromstärke von 0,0017 Ampere für eine Kathodentemperatur von angenähert 1300° C bis auf 250 Volt bei einer Stromstärke von 0,019 Ampere für eine Kathodentemperatur von 1670° C änderte. Bei noch höheren Temperaturen dürfte zur Erzeugung von Ionen durch Stoß ein noch geringeres Kathodengefälle erforderlich sein.

Wenn dies im Bogen der Fall ist, dann werden die Ionen an der Strombasis nicht durch deren hohe Temperatur erzeugt, sondern durch den Anprall positiver Ionen gerade wie in der Geißlerschen Röhre; sie werden indessen leichter erzeugt, weil die Temperatur der Kathode hoch ist. Es scheint kein Versuch vorzuliegen, welcher eine endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Erklärungsarten trifft.

## Ursache für die Grenze der Größe des Kathodengefälles.

Die Ursache für das Potentialgefälle an der Kathode liegt zunächst darin, daß in ihrer Umgebung eine Anhäufung der positiven Ionen stattfindet, welche durch das elektrische Feld aus dem Dampfe des

Bogens herangezogen worden sind, ihre Ladung aber noch nicht an die Kathode abgegeben haben. Diese Anhäufung kann nicht unendlich groß werden, denn mit ihrer Zunahme würde auch das Kathodengefälle größer werden, und die Folge davon würde eine Zunahme der Anzahl abgegebener negativer Ionen sein, wodurch dann wiederum die positive Ladung neutralisiert werden würde.

Betrachten wir die Ursache, welche die Grenze für den Betrag des Kathodengefälles bedingt, so finden wir zwei Ansichten vertreten. Thomson sagt (55, Seite 425), daß das Kathodengefälle hinreichend groß sein muß, um die Temperatur der Kathode so weit zu steigern, daß sie die für den Bogen erforderlichen Ionen aussenden kann.

Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff dagegen glauben (49, Seite 216), daß das Kathodengefälle bestimmt wird durch die Potentialdifferenz, welche erforderlich ist, um den aus der Kathode kommenden negativen Ionen eine Geschwindigkeit zu erteilen, die hinreichend ist, damit die Ionen durch ihren Anprall das Gas vor der Kathode ionisieren können.

„Von der Kathode weg bis in das Innere des Lichtbüschels müssen darum die negativen Ionen einen Spannungsabfall frei durchlaufen, welcher gleich ist ihrer Ionisierungsspannung für den betreffenden aus der hoch temperierten Kathode kommenden Metalldampf. Der Kathodenfall des Lichtbogens, jener Spannungsabfall, stellt also die Energie dar, welche im Minimum von einem negativen Elektronion (Kathodenstrahl) als Arbeit zur Ionisierung eines neutralen Atoms des Kathodenmetalles (Abtrennung eines negativen Elektrons) aufgewendet werden muß. Der Kathodenfall des Lichtbogens gewinnt demnach die Bedeutung einer physikalisch-chemischen Konstante des einzelnen chemischen Atoms. Als eine Ionisierungsspannung muß er in weiten Grenzen unabhängig sein von der mittleren Temperatur, dem Dampfdruck und der Stromstärke."

Es ist an jeder dieser beiden Ansichten etwas Wahres. Die Kathode muß genügend erwärmt werden, um negative Ionen zu erzeugen, und unmittelbar vor ihr müssen positive Ionen erzeugt werden, aber es scheint zurzeit noch nicht möglich, darüber zu entscheiden, welcher von diesen beiden Faktoren die Größe des Gefälles bestimmt. Indessen ist zu sagen, daß der Kathodenfall größer ist als die Potentialdifferenz zwischen einigen der von Pollak (51, Seite 246) vor der Anode beobachteten Schichten und daß die Potentialdifferenz zwischen den Schichten in der Glimmentladung sicherlich nicht kleiner ist als die Ionisierungsspannung. Ob dies ein entscheidender Einwand gegen die

von Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff ausgesprochene Ansicht ist, läßt sich augenblicklich noch nicht feststellen.

## Die Anode.

Die Erscheinungen an der Anode sind denen an der Kathode ähnlich. Aus den angegebenen Gründen muß auch an ihrer Oberfläche Ionisation stattfinden. Thomson (55, Seite 424) hat die Ansicht ausgesprochen, daß die Ionisierung an der Anode durch die Erwärmung der Anode verursacht werde, aber bei manchen Formen des Lichtbogens braucht die Anode nicht notwendig bis zu einer für die Ionisierung hinreichenden Temperatur erhitzt zu werden. Wahrscheinlicher erscheint, daß die Ionisation an der Anodenoberfläche durch den Anprall der negativen Ionen hervorgerufen wird (49, Seite 213). Der wesentliche Unterschied zwischen Anode und Kathode ist dann, daß die negativen Ionen viel leichter durch ihren Anprall auf die Anode Ionen erzeugen als die positiven durch ihren Anprall auf die Kathode. Die einzige wesentliche Bedingung ist demnach die, daß der Anodenfall genügend groß sein muß, um den negativen Ionen die zur Ionisierung der Atome an der Anodenfläche erforderliche Geschwindigkeit zu erteilen.

## Entladung der Ionen gegen die Elektroden.

Wir haben besprochen, in welcher Weise Ionen an den Elektroden erzeugt werden; es ist aber auch sicher, daß die an die Elektroden gelangenden Ionen dort ihre Ladung verlieren. Über diese Erscheinung wissen wir indessen nur wenig. Beispielsweise wissen wir nicht, ob die positiven Ionen ihre Ladung an der Kathode abgeben oder ob sie durch negative Ionen, welche von der Kathode herkommen, neutralisiert werden. Wir wissen nicht einmal, in welcher Richtung die Energieänderungen verlaufen. Wir wissen auch wenig über die Erscheinung bei irgendeiner Entladung durch Gase, und soweit dem Verfasser bekannt, liegt über diesen Gegenstand für den Fall des Lichtbogens weder eine theoretische noch eine experimentelle Untersuchung vor.

## Das Gas zwischen den Elektroden.

Die nächsten Erscheinungen, welche wir zu betrachten haben, sind die, welche in dem Gase zwischen den Elektroden auftreten. Hier stellen sich uns nun ernste Schwierigkeiten entgegen. Notwendigerweise muß eine Wiedervereinigung zwischen positiven und negativen Ionen stattfinden und wenn eine solche auftritt, so müssen auch neue Ionen gebildet werden. Andernfalls würde die elektrische Kraft

zwischen den Elektroden eine andere sein als die von Pollak (51, Seite 233) und anderen Forschern gefundene.

Die für eine solche Ionisierung sich zunächst bietende Erklärung ist die, daß die Ionen durch Zusammenstoß gebildet werden. Gegen diese Erklärung bestehen aber mehrere Bedenken. Der nächstliegende Einwand ist der, daß die mittlere freie Weglänge der Ionen durch keine hinreichend große Potentialdifferenz geht. Die negativen Ionen müssen bei gewöhnlicher Temperatur eine Spannungsdifferenz von 25 Volt durchlaufen, um ionisieren zu können (Phil. Mag. (6) **5**, 395, 1903). Betrachten wir zum Beispiel den Fall eines Lichtbogens zwischen Kohleelektroden in Luft, und nehmen wir an, daß sich die mittlere freie Weglänge der Ionen umgekehrt proportional der Dichte des Gases ändere, daß die elektrische Kraft im Bogen 27 Volt.cm$^{-1}$ betrage (53, Seite 231), daß die mittlere freie Weglänge der negativen Ionen in der Luft bei einem Drucke von 1 mm und einer Temperatur von 20° C 0,0657 cm sei, wie dies Townsend gefunden hat, und daß endlich die Temperatur des Bogens entsprechend den Angaben von Waidner und Burgess (37) 3700° sei. Unter diesen Annahmen wird die mittlere freie Weglänge der Ionen sich nur über 0,03 Volt erstrecken. Dies ist zu wenig, um Ionisation hervorzubringen.

Zweitens wächst die elektrische Kraft längs des Bogens keineswegs im umgekehrten Verhältnis zur mittleren freien Weglänge, wie das der Fall sein müßte, wenn die Ionen durch Zusammenstoß entstehen würden. So fand Child für die elektrische Kraft in einem Bogen zwischen zwei Massivkohlen den Wert 23,4 Volt.cm$^{-1}$, wenn der Druck 730 mm betrug, 22,4 Volt bei einem Druck von 30 mm, und 13,3 Volt bei einem Druck von 2 mm. Die Temperatur hatte sich dabei anscheinend nur wenig geändert; die mittlere freie Weglänge war also in diesem letzten Falle annähernd 300 mal so groß wie im ersten, während die elektrische Kraft im ersten Falle nur zweimal so groß war wie im letzten. Nach den Daten, welche Wills angibt, war wiederum die Änderung der elektrischen Kraft viel kleiner als die des Druckes.

Ein dritter Einwand ist, daß, wenn Ionisation durch Zusammenstoß verursacht wird, der Strom mit zunehmender elektrischer Kraft sehr schnell ansteigt, daß aber im Lichtbogen gerade das Gegenteil hiervon eintritt. Die von Mrs. Ayrton (53) mitgeteilten Daten zeigen, daß im allgemeinen der Strom zwischen Kohleelektroden um so stärker ist, je geringer die elektrische Kraft ist. Beim Quecksilberbogen ist die Stromstärke nahezu unabhängig von der elektrischen Kraft, solange sich der Dampfdruck nicht ändert.

Eine Erklärung hierfür hat Child gegeben (25, Seite 134). Er meint nämlich, daß bei hoher Temperatur die Ionisation durch Stoß viel leichter erfolgt als bei gewöhnlicher Temperatur. Für alle Formen des Lichtbogens, vielleicht mit Ausnahme des Quecksilberbogens, ist eine hohe Temperatur unbedingt erforderlich. Selbst ein Bogen zwischen Kohleelektroden bei einem Druck von 0,5 mm hat eine Temperatur, welche hinreicht, um Platin zu schmelzen. In betreff des Quecksilberbogens herrschen, wie oben gezeigt, Meinungsverschiedenheiten. Man kann indessen wohl mit Sicherheit annehmen, daß seine Temperatur jedenfalls sehr hoch ist.

Eine solche Annahme würde mit großer Leichtigkeit viele der beobachteten Erscheinungen erklären. Sie würde beispielsweise die Beziehung zwischen der elektrischen Kraft im Lichtbogen und der Stromstärke erklären. Mit zunehmender Stromstärke tritt immer eine Zunahme der im Bogen entwickelten Wärme auf; die Ionisation würde alsdann viel leichter erfolgen, und die zu ihrer Erzeugung erforderliche elektrische Kraft würde infolgedessen kleiner werden.

Diese Annahme würde auch die Erscheinungen bei verschiedenen Drucken erklären. Wenn die mittlere freie Weglänge der Ionen hinreichend groß ist, wird Ionisation hervorgebracht werden, ohne daß eine hohe Temperatur herrscht; wir hätten dann den Lichtbogen bei tieferer Temperatur. In dem Maße, wie die mittlere freie Weglänge geringer wird, wird auch die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ionen kleiner, und um Ionisation zu erhalten, muß die Temperatur gesteigert werden. Bei noch höheren Drucken wird die mittlere freie Weglänge der Ionen sehr klein, und die Temperatur ist dann der bestimmende Faktor. Dann macht es wenig Unterschied, wie groß die mittlere freie Weglänge der Ionen ist, wenn nur die Temperatur hinlänglich hoch ist.

Diese Ansicht steht im Einklang mit den von Pollak beobachteten Tatsachen. Der Quecksilberdampf oberhalb des „Hilfsbogenlichtes“ zeigte selbst dann eine Leitfähigkeit, wenn der durch ihn fließende Strom sehr klein war; sobald aber der Strom verstärkt wurde, so daß durch ihn eine beträchtliche Wärmemenge entwickelt wurde, wurde auch die Leitfähigkeit viel größer.

Vor kurzem ist eine Veröffentlichung von J. J. Thomson erschienen (52), die im Hinblick auf diesen Gegenstand von Bedeutung ist. Die Arbeit berichtet über die in einem Vakuum hervorgerufene Entladung, wenn die Kathode aus einem Platindraht besteht, der mit einer zu hoher Temperatur gebrachten Schicht von Kalk oder von Ba-

ryumoxyd überzogen ist. Thomson fand, daß mit Steigerung der Potentialdifferenz der Strom allmählich bis auf etwa 40 oder 50 Volt anwuchs, worauf dann der Strom sehr schnell größer wurde und die Röhre zu leuchten anfing.

Thomson erklärt diese Beobachtung folgendermaßen: „Ich bin der Ansicht, daß die Ionisation des Gases nicht davon herrührt, daß die Korpuskeln im Atom diesem durch die direkte Einwirkung der elektrischen Kräfte im Felde entzogen werden, oder dadurch, daß sie durch ein auftreffendes in schneller Bewegung befindliches Teilchen ausgetrieben werden; ich sehe die Ursache vielmehr in einer Explosion infolge des Umstandes, daß das Atom so viel innere Energie absorbiert hat, daß sein Gleichgewicht instabil geworden ist.“ Thomson sieht indessen die Temperatur, das heißt die von der Bewegung des Atoms als Ganzem herrührende Energie, nicht als in direktem Zusammenhang mit der Ionenerzeugung stehend an.

Es ist klar, daß durch diese gleiche Erklärung auch die Erscheinungen des Lichtbogens sich würden deuten lassen. Bevor wir indessen diese Ansicht annehmen, ist zu erinnern, daß selbst in dem von Thomson untersuchten Falle die Temperatur wahrscheinlich sehr hoch ist. Das Leuchten trat in einem Falle bei einer Stromstärke von 0,045 Ampere und einer Potentialdifferenz zwischen den Elektroden von 50 Volt auf. Das würde eine im Vergleich zu der Wärmekapazität des Quecksilberdampfes große Wärmemenge ergeben. Die Dimensionen der Thomsonschen Röhre sind nicht angegeben; trotzdem kann man eine rohe Schätzung dafür gewinnen, auf welche Temperatur der Dampf erhitzt worden war. Es wird beiläufig der Dampfdruck zu 0,01 mm und die Entfernung zwischen den Elektroden zu 5 mm angegeben. Nimmt man nun an, daß der Dampf atmosphärisches Gas war, daß das gesamte an der Entladung beteiligte Gasvolumen 2 $cm^3$ betrug, und daß die gesamte elektrische Energie zur Erwärmung des Gases verbraucht wurde, so würde dadurch eine Temperatursteigerung von $7{,}4 \cdot 10^{-1}$ Grad in der Sekunde erfolgen. Diese Zahl gibt uns einigen Grund zu der Annahme, daß nach allem die Temperatur nicht so sehr niedrig war, und daß die hohe Temperatur vielleicht doch mehr mit der Ionisation zu tun hat, als Thomson vorausgesetzt hat.

### Geschwindigkeit und Größe der Ionen.

Haben wir auch keine bestimmten Daten für die Geschwindigkeit und die Größe der Ionen, so sind doch einzelne Experimentaluntersuchungen mit Bezug auf diesen Gegenstand ausgeführt worden. Merritt

und Stewart (2) ließen das von dem Lichtbogen herrührende Gas aufsaugen und fanden, daß es sowohl positive als auch negative Ionen enthielt, und daß diese noch mindestens 10 Sekunden, nachdem das Gas den Bogen verlassen hatte, wahrgenommen werden konnten. Ihre Geschwindigkeiten wurden jedoch nicht bestimmt.

Etwas später entnahm Child (5) die Ionen aus dem Bogen mit Hilfe eines den Bogen umgebenden geladenen Zylinders. Wenn eine Entladung von einem inneren Zylinder mit einem großen Ionenvorrat vor sich geht, so wird der Betrag der Entladung bestimmt durch die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ionen. Auf diese Weise wurde gefunden, daß, wenn Ionen aus einem zwischen Massivkohlen in Luft von Atmosphärendruck übergehenden Bogen entnommen werden, daß dann die positiven Ionen eine größere Geschwindigkeit besitzen als die negativen. Das ist das Gegenteil von dem, was in der Mehrzahl der Fälle auftritt. Es gibt indessen einzelne Fälle, in denen dasselbe Verhalten gefunden worden ist. So haben beispielsweise die positiven Ionen, welche aus einem in Luft bei Atmosphärendruck befindlichen heißen Platindraht oder heißem Kohlestift stammen, eine größere Geschwindigkeit als die negativen (Phys. Rev. **15**, 345; **14**, 221).

Bei einem Bogen zwischen Kohlen, die mit einem Salz imprägniert sind, oder zwischen Metallen, oder bei einem Bogen zwischen Kohlen und einem Druck des umgebenden Gases von weniger als 400 mm (25, Seite 125) haben die negativen Ionen die größere Geschwindigkeit.

Die relativen Geschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen im Quecksilberlichtbogen sind von Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff (49, Seite 230) bestimmt worden. Diese Forscher untersuchten die Potentialdifferenz zwischen zwei in den leitenden Quecksilberdampf eingeführten Sekundärelektroden. Sie fanden, daß das Potentialgefälle an der positiven dieser Sonden größer war als an der negativen, und hieraus läßt sich nachweisen, daß die Geschwindigkeit der negativen Ionen die größere ist.

Über die Art der im Lichtbogen auftretenden Ionen läßt sich folgendes sagen: Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Ionen, welche Child aus dem Bogen gewonnen hat, langsam und schwer waren. Sie waren anscheinend weit mehr denen ähnlich, welche man in Luft findet, die durch Röntgenstrahlen ionisiert ist, als den Elektronen, die Kathodenstrahlen erzeugen. Stark, Thomson u. a. vertreten indessen die Ansicht, daß im Lichtbogen selbst der Strom hauptsächlich von Elektronen getragen wird, die sich mit hohen Geschwindigkeiten bewegen. Dies erscheint wahrscheinlich, weil im allgemeinen

die Geschwindigkeit um so größer ist, je höher die Temperatur ist. Es erscheint gleichfalls wahrscheinlich wegen des hohen Leitvermögens, das der Dampf des Bogens besitzt.

## Quantitative Analyse der elektrischen Kraft.

Es sind sonach über die Ursache der Ionisation zwischen den Elektroden Vermutungen geäußert worden; zu einer quantitativen Analyse der Größe der elektrischen Kraft (49, Seite 221) ist aber noch nicht einmal ein Anfang gemacht worden. Nicht einmal für den Quecksilberlichtbogen, wo die Temperatur verhältnismäßig niedrig ist, kennen wir die absolute Geschwindigkeit der Ionen, die zur Ionisation durch Stoß erforderliche Potentialdifferenz, den Koeffizienten der Wiedervereinigung, oder die mittlere freie Weglänge der Ionen. Und doch müssen wir alle diese Größen kennen, wenn wir eine Erklärung dafür finden wollen, weshalb die elektrische Kraft ihre tatsächliche Größe hat. Für den Lichtbogen in Luft sind uns diese Größen nicht nur unbekannt, sondern es erscheint die Aufgabe, sie zu finden, überhaupt hoffnungslos. Die Erklärung der elektrischen Kraft im Lichtbogen fällt daher nicht in das Gebiet des Referenten über die Erfolge der Vergangenheit, sondern in das des Propheten zukünftiger Entdeckungen.

## Erklärung der elektromotorischen Gegenkraft.

Die Erklärung der elektromotorischen Gegenkraft ergibt sich leicht aus den mitgeteilten Tatsachen. Nach Duddell wird die elektromotorische Gegenkraft definiert als der Teil des Potentialgefälles, der konstant bleibt, wenn die Stromstärke um kleine Beträge geändert wird. Seine Definition läßt sich mit anderen Worten folgendermaßen wiedergeben: Kann man die Energie des Lichtbogens, wenn alle Bedingungen der Temperatur, des Druckes usw. konstant gehalten werden, durch einen zweigliedrigen Ausdruck von der Form $Ei + Ri^2$ wiedergeben, worin $i$ die Stromstärke bedeutet und $E$ und $R$ zwei Konstanten sind, so ist $E$ die elektromotorische Gegenkraft. Findet man beispielsweise, daß die Potentialdifferenz an den Elektroden des Quecksilberbogens von der Stromstärke unabhängig ist, so ist die gesamte Potentialdifferenz gleich der elektromotorischen Gegenkraft.

Gegen diese Definition wäre nichts einzuwenden, solange man sich darüber einig ist, daß bei einer solchen E.M.K. die elektrische Energie vollständig in Wärme verwandelt wird, und daß sie zu bestehen aufhört, wenn der Strom unterbrochen wird, mit anderen Worten, daß sie keineswegs von derselben Art ist wie eine E.M.K., wie wir sie bei einem

elektrischen Motor haben oder bei einer Akkumulatorenbatterie, die geladen wird.

Eine solche E.M.K. rührt in erster Linie her von elektrischen Ladungen in der Nachbarschaft der Elektroden und zweitens von der Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden. Die Ladungen sind die, welche das Potentialgefälle längs des Bogens hervorrufen, und bedürfen keiner weiteren Erklärung außer den bereits gegebenen. Sie können zwar Potentialdifferenzen von vielen Volt hervorrufen, sind aber viel zu klein, um durch irgendeine Form von Galvanometer gemessen werden zu können, und ihr Vorhandensein würde zweifellos durch andere Ursachen verschleiert werden, wenn man ein elektrostatisches Instrument benutzen würde, um sie nach Abschaltung der angelegten E.M.K. zu messen.

Die von der Temperatur der Elektroden des Bogens herrührende elektromotorische Gegenkraft soll im Zusammenhang mit der Erklärung für die Wirkungen besprochen werden, die man durch Erhitzen der Anode erhält.

Wir haben somit eine Theorie des Lichtbogens skizziert in ihrer Anwendung auf seine einfachste Form, nämlich auf den Bogen zwischen zwei gleichartigen Elektroden, bei welchem das Gas des Bogens von den Elektroden selbst herkommt. Ein derartiger Bogen ist der Quecksilberbogen, bei welchem sowohl die Anode als auch die Kathode aus Quecksilber besteht. Gehen wir zu anderen Formen über, so werden die Verhältnisse weit verwickelter. Wir finden beispielsweise ganz verschiedene Resultate, je nachdem ob an den Elektroden chemische Wirkungen auftreten können, oder ob derartige Wirkungen nicht vorhanden sind. In vielen Fällen sind gar keine Erklärungsversuche für die unter verschiedenen Bedingungen auftretenden verschiedenen Ergebnisse geäußert worden, und in anderen Fällen sind die geäußerten Vermutungen nur insofern von Nutzen, als sie uns zu weiteren Experimentaluntersuchungen führen können.

### Änderungen an der Kathode.

Die fundamentalste von allen unter verschiedenen Bedingungen an der Kathode sich zeigenden Verschiedenheiten ist vielleicht die, welche man bei Benutzung verschiedener Metalle als Kathode im Vakuum findet. Es hat sich gezeigt, daß es unter diesen Bedingungen schwer ist, einen Lichtbogen mit einem Metall zu unterhalten, das einen hohen Schmelzpunkt hat, und daß im allgemeinen das erforderliche Potentialgefälle um so größer ist, je höher der Schmelzpunkt liegt. Die Schwie-

rigkeit rührt hier nicht nur davon her, daß die Wärme von dem heißen Punkt der Kathode fortgeleitet wird. Das Wärmeleitvermögen des Platins und des Bleis ist nämlich nahezu dasselbe, und doch kann man Blei leicht zur Kathode machen, während sich Platin nur mit großer Schwierigkeit dazu verwenden läßt. Die Wärmeleitfähigkeit des Zinks ist größer als die des Eisens, und doch kann Zink die Kathode bilden, Eisen aber nicht.

Die Schwierigkeit scheint vielmehr darin zu bestehen, die Strombasis aufrecht zu erhalten. Ob aber diese Schwierigkeit ihren Grund darin hat, daß der heiße Punkt zu kalt ist, um negative Ionen in reichlicher Menge abzugeben, oder darin, daß sich diese negativen Ionen beladen mit einem sich kondensierenden Dampf und sich infolgedessen dann zu langsam bewegen, um die Moleküle vor der Kathode ionisieren zu können, das läßt sich zurzeit noch nicht sagen. Daß sich der Dampf in einigen Fällen an den negativen Ionen kondensiert, ist eine bekannte Tatsache, und diese Erscheinung kann möglicherweise auch die Ursache für die hier besprochene Schwierigkeit bilden.

Was aber immer die Ursache sein mag, sie wird anscheinend aus dem Wege geschafft, wenn Gelegenheit zu einer chemischen Einwirkung an der Kathode vorhanden ist. So ist es zum Beispiel leicht, einen Bogen mit Metalloxyden als Kathode zu unterhalten (33), ebenso mit Metallen in Luft und mit der größten Anzahl der Metalle in Stickstoff (3, Seite 702). Es besteht keine große Schwierigkeit, einen Bogen zwischen Graphit und Kohle in Wasserstoff zu unterhalten, während es in demselben Gase zwischen Kupfer und Eisen nur sehr schwer gelingt.

Es scheint leichter zu sein, einen Bogen zu erhalten, wenn an der Kathode entweder eine chemische Einwirkung oder ein Sieden erfolgt, gleichsam als erfolgte die Ionisation viel leichter in dem Augenblick, wo eine physikalische oder chemische Veränderung vor sich geht. In dem Falle von Kohle in Wasserstoff verliert sogar die Kohle an Gewicht, gleich als finde irgendeine chemische oder physikalische Veränderung statt. Der von Weedon (38) untersuchte Fall, in welchem ein Lichtbogen zwischen Kupferelektroden in Wasserstoff unterhalten wurde, bildet scheinbar eine Ausnahme; der Bogen wich aber in diesem Falle von der gewöhnlichen Form sehr stark ab und konnte nur mit Hilfe einer großen E.M.K. aufrecht erhalten werden.

Es gibt eine Menge Verschiedenheiten beim Kathodengefälle, die unter verschiedenen Bedingungen beobachtet worden sind, und für welche keine Erklärung gegeben worden ist. Große Unterschiede wer-

den oft durch scheinbar geringfügige Ursachen hervorgerufen. So hat man zum Beispiel gefunden, daß das Kathodengefälle bei Graphit in Wasserstoff 65 Volt betrug, während es bei Kohle in Wasserstoff nur 15 Volt betrug (20, Seite 673). Viele von diesen Verschiedenheiten sind vielleicht mehr scheinbar als reell. Sie rühren vielleicht von der Einführung eines Kohlestiftes als Sonde oder von anderen unbekannten Ursachen her, und bis man den Versuch einer Erklärung unternehmen kann, müssen vorerst noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

## Änderungen an der Anode.

Die Anode kann verändert werden, ohne daß dadurch irgendein merklicher Einfluß auf das Anodengefälle hervorgebracht würde, solange nur die Anode kalt gehalten wird. Wenn sie erwärmt wird, können zwei Wirkungen auftreten, von denen die erste eine direkte ist. Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff (49, Seite 219) sagen hierüber: „Da nun das hochtemperierte Metall der Elektrode mehr negative Elektronionen in den Dampfraum strahlt, als umgekehrt der Fall ist, so tritt in der hochtemperierten kathodischen Strombasis eine innere thermoelektromotorische Kraft auf im gleichen Sinne wie der elektrische Spannungsabfall; in einer hochtemperierten anodischen Strombasis ist diese innere elektromotorische Kraft zu dem Spannungsabfall entgegengesetzt gerichtet. Demgemäß arbeitet die innere elektromotorische Kraft an der Kathode des Lichtbogens unter Verbrauch von Wärme; an der hochtemperierten Anode dagegen arbeitet der Spannungsabfall entgegen der inneren Kraft unter Entwicklung von Wärme." Dieselben Forscher haben denn auch gezeigt, daß tatsächlich eine Steigerung der Anodentemperatur das Anodengefälle erhöht.

Hierdurch erklärt sich auch die restierende E.M.K. des Kohlebogens. Die Anode ist in diesem Falle heißer als die Kathode. Sie wird in stärkerem Maße als die Kathode negative Ionen aussenden, und wird infolgedessen einen Strom in der der ursprünglichen Stromrichtung entgegengesetzten Richtung aussenden.

Es würde hierdurch ferner die von Becknell (41) beobachtete Erscheinung aufgeklärt werden, daß die restierende E.M.K. unmittelbar nach der Stromunterbrechung nicht so groß ist wie 0,3 Sekunden später. Wahrscheinlich ist ein kleineres Stück der Kathodenfläche nahezu so heiß wie die Anode, aber dieses Flächenstück ist kleiner als die heiße Fläche der Anode und wird sich infolgedessen schneller abkühlen, so daß die Temperaturdifferenz zwischen der Anode und der

Kathode einen Bruchteil einer Sekunde nach Unterbrechung des Stromes größer sein wird als sie anfänglich war.

Die zweite Wirkung ist folgende: Wenn die Anode aus einem von dem Dampfe des Bogens verschiedenen Material besteht, und wenn sie heiß genug wird, um ihrerseits zu verdampfen, so haben wir es nicht mehr mit einem einfachen Gase längs des Bogens zu tun. Diese Komplikation soll im Zusammenhang mit den Phänomenen im Gase betrachtet werden.

## Änderungen der elektrischen Kraft längs des Bogens.

Die elektrische Kraft längs des Bogens ändert sich sehr bedeutend, wenn die Art des Gases sich ändert, wie zum Beispiel, wenn man ein Salz in den Bogen einführt, oder wenn die Anode so heiß wird, daß sie ihren Dampf in den Bogen entsendet. Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff (49, Seite 223) fanden auch, daß die elektrische Kraft sowohl zwischen Kupferelektroden als auch zwischen Kohleelektroden größer war, wenn sich die Elektroden in Wasserstoff befanden, als wenn sie sich in $CO_2$ befanden. In einigen dieser Fälle besteht die Ursache dieser Änderung darin, daß manche Substanzen leichter ionisiert werden als andere, wie das beispielsweise gilt, wenn man $Na_2CO$ einführt. In anderen Fällen mag der Grund der sein, daß die Wärme schneller von dem Gase fortgeleitet wird, oder daß an der Anode oder an der Kathode chemische Wirkungen auftreten.

## Wechselstrombogen.

Wie schon erwähnt, ist die Unterhaltung eines Wechselstrombogens zwischen Metallen sehr schwierig. Guye und Monasch (13) glauben, daß diese Schwierigkeit proportional mit dem Atomgewicht des Metalles wächst. Granqvist (12) meint, daß sie dadurch entsteht, daß die Wärme sehr schnell voon den Metallelektroden fortgeleitet wird. Gegen jede dieser beiden Ansichten lassen sich die von anderen Experimentatoren gefundenen Daten ins Treffen führen. Überdies steht die Schwierigkeit, einen Bogen zwischen Graphitelektroden zu unterhalten, nicht im Einklang mit der von Guye und Monasch geäußerten Ansicht, und beiden Anschauungsweisen muß die ziemlich geläufige Tatsache entgegengehalten werden, daß bei Verwendung von Metallen als Kathode im Vakuum die Schwierigkeit sehr stark von dem Schmelzpunkte des Metalles abhängig ist.

In allererster Linie müssen wir, wenn möglich, eine Entscheidung darüber fällen, ob die Schwierigkeit darauf beruht, daß der Dampf des

Bogens seine Wärme so schnell verliert, oder aber darauf, daß sich die Strombasis bis unter den Punkt abkühlt, wo sie reichlich negative Ionen aussenden kann. Mit Bezug hierauf können die Erscheinungen von Nutzen sein, welche Sahulka entdeckt hat (Wien. Ber. **103** [IIa], 925, 1894). Dieser Forscher fand nämlich, daß bei einem Wechselstrombogen zwischen Elektroden aus Eisen und Kohle ein Überschuß an Strom in der Richtung vom Eisen zur Kohle vorhanden war. Blondel (C. R. **128**, 727, 1899) zeigte, daß die Ursache hierfür in einer teilweisen oder vollständigen Unterdrückung des in der Richtung von der Kohle zum Eisen fließenden Stromes zu suchen sei. Diese kann sicherlich nicht auf einem plötzlichen Verlust der Leitfähigkeit zwischen den Elektroden beruhen, denn die Leitfähigkeit wird sicherlich unmittelbar, nachdem der Strom vom Eisen zur Kohle geflossen ist, größer sein, als er nach Ablauf einer halben Periode sein wird, und doch vermag nach Ablauf dieser halben Periode der Bogen wieder in der Richtung von Eisen zur Kohle einzusetzen.

Man hat für den Sahulka-Effekt die Erklärung vorgeschlagen, daß die leitenden Dämpfe von der Anode ausgesandt werden, und daß das Metall bei tieferer Temperatur einen leitenden Dampf aussenden wird als die Kohle. Gegen diese Ansicht läßt sich zunächst einwenden, daß wir guten Grund haben für die Annahme, daß der bestimmende Faktor im Bogen die Kathode ist und nicht die Anode. Zweitens wäre einzuwenden, daß die Schwierigkeit nicht an der Kohle zu liegen scheint, da es leicht ist, einen Wechselstrom zwischen Kohleelektroden zu beiden Seiten aufrecht zu halten. Die Erklärung scheint vielmehr die zu sein, daß sich das Metall so schnell abkühlt, daß die negativen Ionen nicht mehr aus ihm austreten können, sobald der Bogen einmal erloschen ist.

Diese Erklärung würde uns zu der Annahme führen, daß auch in dem Falle, daß beide Elektroden aus Metall bestehen, die Schwierigkeit vielmehr von der Abkühlung der Kathode herrührt, als von irgendwelchem Verlust an Leitvermögen seitens des Gases. Weiter vermögen wir gegenwärtig auf dem Wege nach einer Erklärung kaum vorwärts zu gelangen. Es dürfte indessen wahrscheinlich erscheinen, daß nicht nur eine einzige Ursache vorliegt, sondern daß die Schwierigkeit, den Lichtbogen unter diesen Bedingungen zu unterhalten, zum großen Teile herrührt von der guten Wärmeleitfähigkeit des Metalles und möglicherweise auch von dessen hohem Schmelzpunkt, ebensowohl aber auch von anderen Ursachen. —

Ich habe auf diesen Seiten einigermaßen einen Überblick gegeben über die Experimentaluntersuchungen, welche in den paar letzten Jahren

ausgeführt worden sind, und über die Vorschläge, welche für die Erklärung der Erscheinungen gemacht worden sind. Auf manche der wichtigsten Fragen vermögen wir indessen einstweilen noch keine Antwort zu geben. Auf einige von diesen habe ich hingewiesen; es ließen sich leicht noch viele andere hinzufügen. Es könnten wohl die Fragen erwähnt werden, welche die besonderen Formen des Lichtbogens bei niederen Drucken betreffen, und die Ladungen, welche Pollak in der Nachbarschaft der Elektroden gefunden hat. Es würde in der Tat befremdlich sein, wenn ein sorgfältiges Studium dieser Erscheinungen uns nicht einen tieferen Einblick in das ganze Gebiet verschaffen würde.

Wenn dies auch richtig ist, und wenn uns zur Lösung unserer Probleme auch oftmals Hilfe von der Seite kommt, von welcher wir sie am wenigsten erwarten, so möchte der Verfasser doch seine Meinung dahin aussprechen, daß eine Forschungsmethode, die über einige grundlegende Daten der allereinfachsten Formen des Lichtbogens Aufschluß erteilte, uns am allerweitesten vorwärts bringen würde. Wenn wir beispielsweise die Temperatur des Dampfes oder die Geschwindigkeit der Ionen oder die Ionisierungsspannung im Quecksilberlichtbogen genau kennen lernen könnten, so würden wir uns sicherlich für den Aufbau einer Theorie in einer weitaus günstigeren Lage befinden als gegenwärtig. Diesen Standpunkt zu erreichen, muß sicherlich jeder erwarten, der versucht hat, irgendeine der Eigentümlichkeiten des elektrischen Lichtbogens zu ergründen.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 8. Juni 1906.)

---

# Literatur der Elektronik.

## I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

### 1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

**J. Stark,** Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 48—61, 1906.

**P. Lewis,** The electrical conductivity of gases. Int. Congr. St. Louis **1**, 385—397, 1905.

**H. Geitel,** Über die spontane Ionisierung der Luft und anderer Gase. Verh. d. Phys. Ges. **8**, 23—38, 1906.

**H. Mache,** Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. XXI. Über die Genesis der Ionen in der Atmosphäre. Wien. Ber. **114**, 1377 bis 1388, 1905.

### 2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

**J. Stark,** Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 48—61, 1906.

**J. F. Davidson,** Bemerkungen über die elektrische Leitfähigkeit von Flammen. Phys. Zeitschr. **7**, 108—112, 1906.

**G. Moreau,** Sur les mobilités des ions des vapeurs salines. C. R. **141**, 1225 bis 1227, 1905.

**H. A. Wilson,** The electrical conductivity of flames. Proc. Phys. Soc. London **19**, 713—723, 1905.

**W. A. D. Rudge,** Experiments on the retention of an electric charge by gases. Proc. Cambridge Soc. **13**, 194—196, 1905.

**O. W. Richardson,** The effect of hydrogen on the discharge of electricity from hot platinum. Proc. Cambridge Soc. **13**, 192—194, 1905.

### 3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

**J. Stark,** Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 48—61, 1906.

**K. von Wesendonk,** Einige Bemerkungen zur Ionentheorie der elektrischen Entladungen. Phys. Zeitschr. **7**, 112—115, 1906.

**G. Bode,** Über das Kathodengefälle und den Potentialgradienten in Sauerstoff und in den Halogenen Chlor, Brom und Jod. 38 S. Diss. Berlin 1906.

**Ch. E. Guye u. H. Guye,** Über die elektrostatische Festigkeit bei hohen Drucken. Phys. Zeitschr. **7**, 62—63, 1906.

**M. Toepler,** Über Funkenspannungen. Ann. Phys. **19**, 191—209, 1906.

**A. Russel,** The dielectric strength of air. Phil. Mag. **11**, 237—276, 1906.

**H. W. Fischer,** Spark discharges corresponding to different voltages. Int. Congr. St. Louis **2**, 294—312, 1905.

**A. Wehnelt,** Ein elektrisches Ventilrohr. Ann. Phys. **19**, 138—156, 1906.

**M. Reich,** Über Größe und Temperatur des negativen Lichtbogenkraters. Phys. Zeitschr. **7**, 73—89, 1906.

**C. D. Child,** The electric arc. Int. Congr. St. Louis **1**, 191—204, 1905.

**J. Pollak,** Potentialmessungen im Quecksilberlichtbogen. Ann. Phys. **19**, 217—248, 1906.

**Blondel,** Sur les phénomènes de l'arc chantant. Journ. de phys. **5**, 77—87, 1906.

## 4. Elektrische Strahlen.

**J. Stark,** Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 48—61, 1906.

**W. Kaufmann,** Über die Konstitution des Elektrons. Ann. Phys. **19**, 487 bis 553, 1906.

**J. Herweg,** Beiträge zur Kenntnis der Ionisation durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Ann. Phys. **19**, 333—370, 1906.

**J. A. Mc Clelland,** Energy of secondary radiation. Nat. **73**, 215, 1905.

**E. Rutherford,** Some properties of the $\alpha$ rays from radium. Phil. Mag. **11**, 166—176, 1906.

**E. Rutherford,** Über einige Eigenschaften der $\alpha$-Strahlen des Radiums. II. Phys. Zeitschr. **7**, 137—143, 1906.

**H. Becquerel,** Sur quelques propriétés des rayons $\alpha$ émis par le radium et par les corps activés par l'émanation du radium. C. R. **142**, 365 bis 371, 1906.

**H. Becquerel,** Über einige Eigenschaften der von Radium oder von Körpern, die durch Radiumemanation aktiviert worden sind, ausgehenden $\alpha$-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 177—180, 1906.

**W. H. Bragg,** Die $\alpha$-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **7**, 143—146, 1906.

**R. K. Mc Clung,** The absorption of $\alpha$ rays. Phil. Mag. **11**, 131—142, 1906.

**Ch. Füchtbauer,** Über eine von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärstrahlung und über eine Reflexion der Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 153 bis 157. 1906.

**J. J. Thomson,** Some experiments on Kanal-Strahlen. Proc. Cambridge Soc. **13**, 212—214, 1905.

**E. Gehrcke,** Hypothese über die Entstehung von Kanalstrahlen großer Masse. Phys. Zeitschr. **7**, 181—182, 1906.

## 5. Die Ionen in Metallen.

**E. Riecke,** Über die Elektronentheorie des Galvanismus und der Wärme. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 24—47, 1906.

**H. A. Lorentz,** Le mouvement des électrons dans les métaux. Arch. Néerl. **10**, 336—371, 1905.

**T. C. Mc Kay,** Titles of articles on the Hall effect, with the titles of some articles on the related phenomena since discovered by other investigators. Proc. Am. Ac. **41**, 383—395, 1906.

**E. Lecher,** Über den Wendepunkt des Peltier-Effektes bei Eisen-Kupfer. Phys. Zeitschr. **7**, 34—35, 1906.

**E. Lecher,** Thomson-Effekt in Eisen, Kupfer, Silber und Konstantan. Wien. Ber. **114**, 1599—1624, 1905.

**E. Bausenwein,** Über die Abhängigkeit des Peltiereffektes Eisen-Konstantan von der Temperatur. Wien. Ber. **114**, 1625—1633, 1905.

**C. Schoute,** Der Thomson-Effekt in Quecksilber. Diss. Groningen, 96 S.

**C. Carpini,** Sull'effetto fotoelettrico del selenio. Rend. Lincei **14**, 667 bis 673, 1905.

**N. A. Hesehus,** Über die Lichtempfindlichkeit des Selens, VI. Phys. Zeitschr. **7**, 163—168, 1906.

## 6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

**Brillouin,** Considérations théoriques sur la dissociation électrolytique. Influence du dissolvant sur la stabilité des molécules dissoutes. Ann. chim. phys. **7**, 289—320, 1906.

**N. Lemke,** Elektrizitätsleitung und innere Reibung. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 1134—1138, 1905.

**Ph. Blackman,** Quantitative relation between molecular conductivities. Phil. Mag. **11**, 416—418, 1906.

**L. Bruner,** Über den Proportionalitätsfaktor zwischen den Beweglichkeiten und den absoluten Geschwindigkeiten der Ionen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 188, 1906.

**J. W. Mc Bain,** Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 961—963, 1905; **12**, 23, 1906.

**H. Lundén,** Über amphotere Elektrolyte. Zeitschr. f. phys. Chem. 54, 532 bis 568, 1906.

**H. C. Jones** and **E. C. Bingham,** The conductivity and viscosity of solutions of certain salts in mixtures of acetone with methyl alcohol, with ethyl alcohol and water. Amer. Chem. Journ. **34**, 481—554, 1905.

**P. Carré,** Sur la conductibilité moléculaire des éthers phosphoriques. Bull. soc. chim. **33**, 1314—1316, 1906.

**P. Walden,** Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. II. Teil: Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 129—230, 1906.

**P. Walden,** Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und Ionengeschwindigkeit bez. Diffusionsgeschwindigkeit. Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 77—78, 1906.

**J. H. Süß,** Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren. Monatsh. f. Chem. **26**, 1331—1343, 1905.

**G. N. Lewis** and **Pl. Wheeler,** The electrical conductivity of solutions in liquid iodine. Proc. Am. Ac. **41**, 417—432, 1906.

**W. Plotnikow,** Elektrizitätsleitung von Lösungen der Verbindungen des Dimethylpyrons mit Trichloressigsäure in Chloroform und Benzol. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 875—881, 1905.

**A. Bogorodski,** Die elektrische Leitfähigkeit von $KNO_3$, $NaNO_3$ und ihren Gemischen miteinander und einigen anderen Salzen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 760—807, 1905.

**A. Bogorodski,** Elektrolyse der salpetersauren Salze des Kaliums, Natriums und Lithiums im feurig-flüssigen Zustande. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 703—759, 1905.

**G. Rosset,** Le phénomène de l'électrolyse. Éclair. él. **46**, 446—456, 1906.

**Ch. B. Jacobs,** Some observations on the deposition of alloys from mixed solutions. Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 972—976, 1905.

**G. van Dijk,** L'influence d' un chauffage au rouge du voltamètre à argent sur la valeur de l'équivalent électrochimique. Arch. Néerl. **10**, 277 bis 283, 1906.

**G. van Dijk,** Das elektrochemische Äquivalent des Silbers. Ann. Phys. **19**, 249—288, 1906.

**G. Gallo,** L'equivalente elettrochimico dell'iodio. Rend. Lincei **15**, 24—35, 1906.

**K. Przibram,** Über Elektrizitätsleitung und Entladung in schlechtleitenden Flüssigkeiten. Wien. Ber. **114**, 1461—1476, 1905.

## 7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

**W. Nernst,** Mitteilung der Maßeinheiten-Kommission, die Zählung der Elektrodenpotentiale betreffend. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 1906.

**K. von Wesendonk,** Clausius und das Verhältnis der elektromotorischen Kraft zur Wärmetönung. Phys. Zeitschr. **7**, 208, 1906.

**Sh. Sano,** On the electric force at any point in a liquid in which the process of diffusion is going on. Proc. Tokyo Phys.-Math. Soc. **2**, 465 bis 474, 1905.

**J. H. Wilson,** Some concentration cells in methyl and ethyl alcohols. Amer. Chem. Journ. **35**, 78—84, 1906.

**G. N. Lewis** and **R. F. Jackson,** Galvanic polarization on a mercury cathode. Proc. Am. Ac. **41**, 397—415, 1906.

**P. G. Gundry,** On the asymmetrical action of an alternating current on a polarizable electrode. Phil. Mag. **11**, 329—353, 1906.

**F. Haber** und **L. Bruner,** Nachtrag zu der Arbeit: Das Kohlenelement eine Knallgaskette. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 78—79, 1906.

**W. Moldenhauer,** Über Beziehungen zwischen elektrolytischen Vorgängen und der Elektrodentemperatur. Diss. Darmstadt 1905, 56 S.

**M. Wilderman,** Sur les piles actionnées par la lumière. Journ. chim. phys. **4**, 10—30, 1906.

# II. Optik der Elektronen.

## 8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

**E. Kohl,** Über die Bewegungsgleichungen und die elektromagnetische Masse der Elektronen. Ann. Phys. **19**, 587—612, 1906.

**J. Geest,** Das Feld eines rotierenden Elektrons. Phys. Zeitschr. **7**, 160 bis 162, 1906.

**G. Jaumann,** Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien. Wien. Ber. **114**, 1635—1684, 1905.

**W. Kaufmann,** Über die Konstitution des Elektrons. Ann. Phys. **19**, 487 bis 553, 1906.

**Th. Tommasina,** Über die kinetische Theorie des Elektrons als Grundlage der Elektronentheorie der Strahlungen. Phys. Zeitschr. **7**, 56—62, 1906.

**Lord Rayleigh,** On electrical vibrations and the constitution of the atom. Phil. Mag. **11**, 117—123, 292, 1906.

## 9. Dielektrizität und Magnetismus.

**A. Geißen,** Über die Dielektrizitätskonstante isolierter Metallpulver und deren Verhalten im magnetischen Wechselfelde. Diss. Straßburg, 32 S.

**A. Occhialini,** La costante dielettrica dei gas in relazione con la lora densità. N. Cim. **10**, 217—240, 1905.

**W. Voigt,** Über Pyroelektrizität an zentrisch-symmetrischen Kristallen. Gött. Nachr. 1905, 394—431; 431—437.

**P. P. Koch,** Beobachtungen über Elektrizitätserregung an Kristallen durch nichthomogene und homogene Deformation. Ann. Phys. **19**, 567—586, 1906.

**O. Scarpa,** Magnetic susceptibility of water. Elettricista **4**, 261—265, 1905.

**G. Meslin,** Sur la mesure des constantes magnétiques. Ann. chim. phys. **7**, 145—194, 1906.

**W. Peddie,** Magnetic quality in a Boscovichian assemblage of molecular magnets. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **25**, 1025—1059, 1905.

**A. Gray,** Note on Heusler's magnetic alloy of manganese, aluminium and copper. Proc. Roy. Soc. **77**, 256—259.

## 10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

**O. Lummer** u. **E. Pringsheim,** Über das Emissionsvermögen des Auerstrumpfes. Phys. Zeitschr. **7**, 89—92, 1906.

**H. Rubens,** Über die Temperatur des Auerstrumpfes. Verh. D. Phys. Ges. **8**, 41—47, 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 186—189, 1906.

**O. Lummer** u. **E. Pringsheim,** Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Rubens: „Über die Temperatur des Auerstrumpfes.“ Phys. Zeitschr. **7**, 189—190, 1906.

**W. Rech,** Die Absorptionsspektra von Neodym- und Praseodymchlorid. Diss. Bonn 1906, 22 S.; Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 411—428, 1906.

**A. Stiefelhagen,** Dispersion flüssiger Trichloride und Tetrachloride für ultraviolette Strahlen. Diss. Rostock 1905.

**R. C. Maclaurain,** On metallic reflection and the influence of the layer of transition. Proc. Roy. Soc. 77, 211—234, 1906.

**J. T. Porter,** Selective reflection in the infra-red spectrum. Astrophys. Journ. **22**, 229—248, 1905.

**F. L. Bishop,** A periodic relation between the atomic weights and the index of refraction. Am. Chem. Journ. **35**, 84—86, 1906.

**H. Bremekamp,** Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien. Diss. Leiden, 231 S.

**Ch. Moureu,** Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique. Bull. soc. chim. **35**, 35—40, 1906.

**P. Walden,** Über den Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Drehungsvermögen eines gelösten aktiven Körpers. Chem. Ber. **39**, 658 bis 676, 1906.

**P. Walden,** Über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper. Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 1—63, 1906.

**W. Marckwald** u. **R. Meth,** Über optisch-aktive Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten. Chem. Ber. **39**, 1171—1177, 1906.

**R. A. Sautter,** Über optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe. Diss. Heidelberg 1904.

**T. S. Patterson,** Über eine vermeintliche Beziehung zwischen Molekulargröße und Drehungsvermögen in Lösungen. Chem. Ber. **38**, 4090—4101, 1905.

**J. G. Holty,** Solubility and specific rotatory power of carbohydrates and certain organic acids and bases in pyridine and other solvents. Journ. phys. chem. **9**, 764—779, 1905.

**E. Wedekind,** Zur Kenntnis optisch-aktiver Ammoniumsalze. Chem. Ber. **39**, 474—480, 1906.

**M. B. Thomas** and **H. O. Jones,** A series of aptically active nitrogen compounds containing the allyl group. Proc. Cambridge Soc. **13**, 190 bis 191, 1905.

**A. Cotton** et **H. Mouton,** Nouvelles propriétés magnéto-optiques des solutions colloidales d'hydroxyde de fer. C. R. **142**, 203—205, 1906.

**H. Großmann** u. **L. Wieneke,** Über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper. I. Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 385—427, 1906.

**J. Walker,** Fresnels's theory of double refraction. Nat. **73**, 319, 1906.

**E. Sommerfeldt,** Ein neuer Typus optisch zweiachsiger Kristalle. Phys. Zeitschr. **7**. 207—208, 1906.

**W. Voigt,** Bemerkungen zur Theorie der konischen Refraktion. Ann. Phys. **19**, 14—21, 1906.

**H. C. Pocklington,** Bemerkung zu der Arbeit W. Voigts: „Theoretisches und Experimentelles zur Aufklärung des optischen Verhaltens aktiver Kristalle.“ Ann. Phys. **19**, 439, 1906.

**T. H. Havelock,** Artificial double refraction, due to aeolatropic distribution,

with application to colloidal solutions and magnetic fields. Proc. Roy. Soc. **77**, 170—182, 1905.

**L. R. Ingersoll,** On the Faraday and Kerr effects in the infra-red spectrum Phil. Mag. **11**, 41—72, 1906.

**G. Tammann,** Über die Natur der flüssigen Kristalle. III. Ann. Phys. **19**, 421—425, 1906.

### 11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

**G. Urbain,** Sur la phosphorescence cathodique de l'europium. C. R. **142**, 205—207, 1906.

**T. A. Vaughton,** Phosphorescence of pyro-soda developer. Nat. **73**, 389, 1906.

**A. Debierne,** Sur les phénomènes de phosphorescence. C. R. **142**, 568 bis 571, 1906.

**Mascart,** Sur les rayons N. C. R. **142**, 122—124, 1906.

**C. Gutton,** Expériences photographiques sur l'action des rayons N sur une étincelle oscillante. C. R. **142**, 145—149, 1906.

**P. Stefanelli,** Su una pretesa sorgente di raggi N. Rend. Nap. **11**, 463 bis 466, 1905.

**A. A. C. Swinton,** The Blondlot N rays. Nat. **73**, 413, 1906; Electr. **56**, 809, 1906.

### 12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

**H. A. Lorentz,** The absorption and emission lines of gaseous bodies. Proc. Amsterdam **8**, 591—611, 1905.

**J. Stark,** Der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen und die Spektra der positiven Atomionen. Gött. Nachr. 1905, 459—471.

**J. Stark,** Emission of light by Kanal-Strahlen normal to their direction. Nat. **73**, 389—390, 1906.

**J. Stark** u. **W. Hermann,** Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in Stickstoff und Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **7**, 92—97, 1906.

**J. Fredholm,** Sur la théorie des spectres. C. R. **142**, 506—508. 1906.

**R. W. Wood,** The fluorescence of sodium vapour and the resonance radiation of electrons. Proc. Phys. Soc. London **19**, 764—778, 1905.

**R. W. Wood,** Die Fluoreszenz des Natriumdampfes bei Erregung mit monochromatischem Lichte. Phys. Zeitschr. **7**, 105—106, 1906.

**R. W. Wood,** The magneto-optics of sodium vapour and the rotatory dispersion formula. Proc. Phys. Soc. London **19**, 742—763, 1905.

**J. Geest,** La double réfraction magnétique de la vapeur de sodium. Arch. Néerl. **10**, 291—335, 1905.

**F. Lindemann,** The form of the atoms in relation to their spectra. Nat. **73**, 392—394, 1906.

**J. E. Purvis,** Der Einfluß sehr starker elektromagnetischer Felder auf die Funkenspektren von Ruthenium, Rhodium und Palladium. Proc. Chem. Soc. **21**, 241—242, 1905.

**H. Kayser,** Die Veränderlichkeit der Wellenlängen in Funkenspektren Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 308—310, 1905.

**G. A. Hemsalech,** Sur les spectres respectifs des différentes phases de l'étincelle oscillante. C. R. **141**, 1227—1230, 1905.

**P. Vaillant,** Sur les variations avec la température des spectres d'émission de quelques lampes électriques. C. R. **142**, 81—83, 1906.

**L. Janicki,** Feinere Zerlegung der Spektrallinien von Quecksilber, Kadmium, Natrium, Zink, Thallium und Wasserstoff. Ann. Phys. **19**, 36 bis 79, 1906.

**P. G. Nutting,** Line structure. I. Astrophys. Journ. **23**, 64—78, 1906.

**William Huggins** and **Lady Huggins,** On the spectrum of the spontaneous luminous radiation of radium. IV. Extension of the glow. Proc. Roy. Soc. **77**, 130—131, 1905.

**Ch. de Watteville,** Sur le spectre de flamme du mercure. C. R. **142**, 269 bis 270, 1900.

**M. Bertram,** Die Bogenspektra von Neodym und Praseodym. Diss. Bonn 1905, 49 S.

**E. Wolff,** Lanthanspektrum. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 395—402, 1905.

**W. W. Coblentz,** Infra-red emission spectra. Phys. Rev. **22**, 1—30, 1906.

**J. Lunt,** On the spectrum of silicon; with a note on the spectrum of fluorine. Astrophys. Journ. **22**, 256—265, 1905.

### 18. Röntgenstrahlen.

**Ch. G. Barkla,** Polarisation in secondary Röntgen radiation. Proc. Roy. Soc. **77**, 247—255, 1906.

**Ch. G. Barkla,** Secondary Röntgen rays and atomic weight. Nat. **73**, 365, 1906.

**H. A. Bumstead,** The heating effects produced by Röntgen rays in different metals, and their relation to the question of change in the atom. Phil. Mag. **11**, 292—317, 1906.

**J. Herweg,** Beiträge zur Kenntnis der Ionisation durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Ann. Phys. **19**, 333—370, 1906.

**G. Sagnac,** Die Methoden der Experimentaluntersuchung über die Umwandlung der X-Strahlen und der daraus resultierenden Sekundärstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 41—50, 1906.

**G. Sagnac,** Klassifikation und Mechanismus verschiedener elektrischer Wirkungen, welche von X-Strahlen herrühren. Phys. Zeitschr. **7**, 50—56, 1906.

**Gaiffe,** Sur un procédé pour la mesure de la quantité totale de rayons X émis dans un temps donné. C. R. **142**, 447—448, 1906.

**A. Broca,** Sur la durée de la décharge dans un tube à rayons X. C. R. **142**, 271—273, 1905.

**A. Broca** et **Turchini,** Étude photographique de la durée de la décharge dans un tube de Crookes. C. R. **142**, 445—447, 1906.

**B. Brunhes,** Sur les durées comparées d'une émission de rayons X et d'une étincelle en série avec le tube producteur de rayons. C. R. **142**, 391 bis 392, 1906.

# III. Chemische Elektronik.

## 14. Atom- und Valenzlehre.

**Lord Rayleigh,** On electrical vibrations and the constitution of the atom. Phil. Mag. **11**, 117—123, 292, 1906.

**A. Piccini,** Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems. Bemerkungen zu einer Arbeit von Prof. Werner. Gazz. chim. ital. **35**, 417—421, 1905.

**W. N. Hartley,** Observations on chemical structure and those physical properties on which the theory of colour is based. Journ. Chem. Soc. **87**, 1822—1831, 1906.

**H. Landolt,** Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. II. Berl. Ber. 1906, 266 bis 298.

**F. W. Clarke, K. Seubert, H. Moissan, T. E. Thorpe,** Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses 1906. Chem. Ber. **39**, 6—14, 1906.

**R. Fabinyi,** Über die Eigenschaftsänderungen der Elemente, speziell des Chlors. Phys. Zeitschr. **7**, 63—68, 1906.

**F. L. Bishop,** A periodic relation between the atomic weights and the index of refraction. Amer. Chem. Journ. **35**, 84—86, 1906.

**A. Scott,** Notiz über das Atomgewicht des Stickstoffs. Proc. Chem. Soc. **21**, 309—310, 1906.

**E. Salm,** Kolorimetrische Affinitätsmessungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 99—101, 1906.

## 15. Katalyse.

## 16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

**Z. Karaoglanoff,** Über Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen. II. Teil: Diffusion und Konvektion. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 5—16, 1906.

**R. Ehrenfeld,** Zur elektrolytischen Reduktion der Kohlensäure. Chem. Ber. **38**, 4138—4143, 1905.

**J. H. Goodwin,** Electrolytic calcium. Proc. Am. Phil. Soc. **43**, 381—392, 1904.

**P. Farup,** Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Azobenzol. Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 230—251, 1905.

**J. Tafel** u. **B. Emmert,** Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion des Succinimids. Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 433—450, 1906.

**J. Tafel,** Kathodenpotential und elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 112—122, 1906.

**F. Haber** u. **F. Goldschmidt,** Der anodische Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme im Erdreich und die Passivität des Eisens. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 49—74, 1906.

**A. Löb,** Elektrolytische Untersuchungen mit symmetrischem und unsymmetrischem Wechselstrom. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 79—90, 1906.

**T. F. Rutter,** Einige Bemerkungen über die elektrolytische Darstellung

und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadinsalze. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 230—231, 1906.

**A. Chilesotti,** Über die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 146—166, 173—183, 197 bis 208, 1906.

**J. Petersen,** Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren. IV. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 141—145, 1906.

**N. Puschin** u. **R. Trechzinski,** Quantitative Trennung des Zinns von Nickel und Kobalt und des Kupfers von Antimon auf elektrolytischem Wege. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 828—834, 1905.

## 17. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

**E. Warburg,** Bemerkungen über die chemische Wirkung der stillen Entladung. Phys. Zeitschr. **7**, 23, 1906.

**Kausch,** Neue Apparate zur Erzeugung von Ozon. Elektrochem. Zeitschr. **12**, 201—205, 223—228, 1906.

**T. Noda,** Über die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die Spitzenentladung. Ann. Phys. **19**, 1—13, 1906.

**R. Pohl,** Über die Einwirkung stiller elektrischer Entladung auf Ammoniak und Sauerstoff. Verh. D. Phys. Ges. **8**, 10—15, 1906.

**A. Findlay,** Notiz über die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und anderer Verbindungen mittels der Teslaentladung. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 129, 1906.

**Ch. Maurain,** Sur le mécanisme de production et la nature des pulvérisations cathodiques. C. R. **141**, 1223—1225, 1905.

**G. Moreau,** Sur la recombinaison des ions des vapeurs salines. C. R. **142**, 392—394, 1906.

**H. Ebert,** Über die Adsorption der Gasionen und ihre Bedeutung für die Luftelektrizität. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 61—92, 1906.

**K. Przibram,** Über die Kondensation von Dämpfen in ionisierter Luft. Wien. Ber. **115**, 33—38, 1906.

## 18. Chemische Wirkungen des Lichtes.

**S. Chadwick, J. E. Ramsbottom** u. **D. L. Chapman,** Wirkung von ultraviolettem Licht auf feuchte und trockene Mischungen von Kohlenoxyd und Sauerstoff. Proc. Chem. Soc. **21**, 287—288, 1905.

**W. P. Jorissen** u. **W. E. Ringer,** Die Zersetzung von in Chloroform aufgelöstem Jodoform durch diffuses Tageslicht und durch Radiumstrahlen. Chem. Weekblad **2**, 799—802, 1905.

**N. Schoorl** u. **L. M. Van den Berg,** Die Zersetzung von Bromoform unter dem Einfluß von Licht und Luft. Pharm. Weekblad **43**, 2—8, 1906.

**O. H. Evans,** Action of light on glass. Chem. News **93**, 30, 1906.

**J. M. Eder,** Über die Natur des latenten Lichtbildes. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 329—353, 1905.

**H. Weisz,** Solarisation in Bromsilberschichten. Zeitschr. f. wiss. Phot. **54** 305—352, 1906.

**S. E. Sheppard** u. **C. C. K. Mees,** Die Theorie photographischer Prozesse. II. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 354—370, 1905.

**A. Guébhard,** Explication énergétique simple de quelques vieilles observations dites „D'actions chimiques de la lumière". Journ. de phys. **5**, 39—52, 1905.

## IV. Radioaktivität.

### 19. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie, Apparate.

**F. Soddy,** Der gegenwärtige Stand der Radioaktivität. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 1--23, 1906.

**W. Meigen,** Atomic disintegration. Nat. **73**, 389, 1906.

**K. Schaum,** Zur Definition der Radioaktivität. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 409—410, 1905.

**P. Gruner,** Beitrag zu der Theorie der radioaktiven Umwandlung. Ann. Phys. **19**, 169—181, 1906.

**W. Makower,** On the method of transmission of the excited activity of radium to the cathode. Proc. Phys. Soc. London **19**, 779—785, 1905.

**W. H. Jackson,** Note on a paper by W. Makower entitled on the method of transmission of the excited activity of radium to the cathode. Proc. Phys. Soc. London **19**, 786—792, 1905.

### 20. Wärme und Strahlung aus aktiven Stoffen.

**E. Rutherford,** Über einige Eigenschaften der $\alpha$-Strahlen des Radiums. II. Phys. Zeitschr. **7**, 137—143, 1906.

**E. Rutherford,** Some properties of the $\alpha$ rays from radium. Phil. Mag. **11**, 166—176, 1906.

**H. Becquerel,** Über einige Eigenschaften der vom Radium oder von Körpern, die durch Radiumemanation aktiviert worden sind, ausgehenden Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 177—180, 1906; C. R. **142**, 365—371, 1906.

**W. H. Bragg,** Die $\alpha$-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **7**, 143—146, 1906.

**H. K. Mc Clung,** The absorption of $\alpha$ rays.. Phil. Mag. **11**, 131—142, 1906.

**P. Ewers,** Über die von Polonium und Radiotellur ausgesandten Strahlungen. Phys. Zeitschr. **7**, 148—152, 1906.

### 21. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

**W. H. Martindale,** New radioactive salts. Pharm. Journ. **75**, 149—152, 1905.

**H. N. Mc Coy,** The relation between the radioactivity and the composition of uranium compounds. Phil. Mag. **11**, 176—186, 1905.

**W. Marckwald,** Über die Radioaktivität der Uranyldoppelsalze. Chem. Ber. **39**, 200—203, 1906.

**A. Debierne,** Über einige Eigenschaften des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **7**, 14—16, 1906.

**F. Giesel,** Über $\beta$-Polonium. Chem. Ber. **39**, 780—782, 1014, 1906.

**S. Curie,** Über die Zeitkonstante des Poloniums. Phys. Zeitschr. **7**, 146 bis 148, 1906.

**S. Curie,** Sur la diminution de la radioactivité du polonium avec le temps. C. R. **142**, 273—276, 1906.

**S. Curie,** Nachtrag zu meiner Mitteilung: „Über die Zeitkonstante des Poloniums." Phys. Zeitschr. **7**, 180—181, 1906.

**F. von Lerch,** Nachtrag zu dem Referat: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte des Thoriums. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 92—93, 1906.

**W. Makower,** On the effect of high temperatures on radium emanation. Proc. Roy. Soc. **77**, 241—246, 1906.

**L. Bunzl,** Über die Okklusion der Radiumemanation durch feste Körper. Wien. Ber. **115**, 21—31, 1906.

## 22. Radioaktive Umwandlung.

**J. Precht,** Explosionsgefahr bei Radium. Phys. Zeitschr. **7**, 33—34, 1906.

**H. L. Bronson,** The effect of high temperatures on the rate of decay of the active deposit from radium. Phil. Mag. **11**, 143—153, 1906.

## 23. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

**G. Pellini** u. **M. Vaccari,** Chemische Wirkungen des Radiums. Gazz. chim. ital. **35**, 57—64, 1905.

**W. P. Jorissen** u. **W. E. Ringer,** Die Zersetzung von in Chloroform aufgelöstem Jodoform durch diffuses Tageslicht und durch Radiumstrahlen. Chem. Weekblad **2**, 799—802, 1905.

**A. Miethe,** Über die Färbung von Edelsteinen durch Radium. Ann. Phys. **19**, 633—638, 1906.

**William Huggins** and **Lady Huggins,** On the spectrum of the spontaneous luminous radiation of radium. IV. Extension of the glow. Proc. Roy. Soc. **77**, 130—131, 1905.

**C. W. R.,** Scintillations produced by the electronic „β rays" emitted by radium. Nat. **73**, 341, 1906.

**K. Siegl,** Demonstrationsversuch über die Fluoreszenzwirkung der durch Radium erzeugten Sekundärstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 106—107, 1906.

**A. Becker,** Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Dielektrika unter der Einwirkung von Radiumstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 107—108, 1906.

## 24. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

**C. Feliciani,** Radioattività dei fanghi di diverse sorgenti minerali del Lozio. Rend. Lincei **14**, 674—681, 1905.

**G. Magri,** Sulla radioattività dei fanghi termali depositati dalle acque degli stabilimenti dei bagni di Lucca. Rend. Lincei **15**, 111—118, 1906.

**F. Dienert** et **E. Bouquet,** Sur la radioactivité des sources d'eau potable. C. R. **142**, 449—450, 1906.

**N. R. Campbell,** The radiation from ordinary materials. Phil. Mag. **11**, 206—226, 1906.

# Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

3. Band. Jahr 1906. Heft 3.

## Originalabhandlungen.

# Verwandtschaft von Bromradium und Brombaryum in kristallographischer Hinsicht.[1]

Von **F. Rinne.**

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse im nachstehenden zusammengestellt sind, hatten den Zweck, die Stellung des Radiums im System der Elemente auf Grund der Lehre vom Isomorphismus zu beurteilen und so einen Beitrag zur Kenntnis dieses merkwürdigen Stoffes zu liefern, der die Aufmerksamkeit der naturwissenschaftlich Interessierten mehr und mehr erregt.

Es standen mir an Bromradium nur zwei Kriställchen und ein winziges Körnchen zur Verfügung, zusammen etwa 3 mg der so außerordentlich kostbaren Substanz. Ich bezog sie durch freundliche Vermittelung des um die Radiumforschung sehr verdienten Herrn Dr. Giesel von der chemischen Fabrik von Buchler & Co. in Braunschweig, und sie wurden mir als „reines Radiumbromid" übersandt. Die von der Reinheit abhängende Leuchtkraft der doch sehr geringen Stoffmenge ist in der Tat außerordentlich groß. Ohne erst das Auge lange an Dunkelheit gewöhnen zu müssen, sieht man alsbald nach Eintritt in eine Dunkelkammer ein schönes bläulichweißes Phosphoreszenzlicht in ruhigem Glanze von den Körnchen und dem sie umschließenden Glase ausgehen. Als ein winziges Teilchen aufgelöst und die Kristallisation aus der verdampfenden Flüssigkeit auf etwa 1 qcm Glasfläche eines

1) Bemerkung des Herausgebers: Die vorliegende schöne und interessante Untersuchung ist in physikalischen und chemischen Kreisen, wie es scheint, unbekannt geblieben. Ihr verkürzter Abdruck aus dem Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie 1903 an dieser Stelle dürfte darum erwünscht sein.

Objektträgers verteilt war, konnte man diese Fläche trotz der nur dünnen, sehr lückenhaften Kristallisationsschicht im Dunkeln deutlich strahlen sehen, wobei sich auch der Rand des ehemaligen Lösungstropfens, wo sich ein dickerer Kriställchenkranz abgesetzt hatte, durch Strahlkraft besonders hervorhob. Wunderschön bläulichweiß leuchtete im Dunkeln ein geschliffener Diamant, auf dessen obere Brillantfläche die beiden Kriställchen gelegt waren, prachtvoll grün ein Kristall von Calciumplatincyanür, rosa ein solcher von Lithiumplatincyanür.

Die Ionisierung der Luft war mit der zur Verfügung stehenden Menge sehr deutlich nachzuweisen. Bei Annäherung an ein geladenes Aluminiumblattelektroskop fielen die Blättchen alsbald zusammen. Die Erscheinung trat sogar bei Benutzung eines Objektträgers ein, auf dem nur mikroskopische Stäubchen von Radiumbromid liegen geblieben

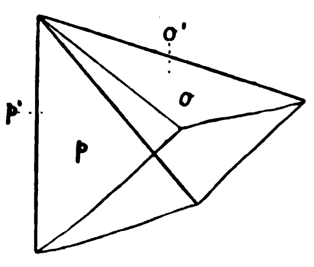


Fig. 1.

waren, und selbst das Glasröhrchen, in dem die geringe Substanzmenge gelagert hatte, wirkte noch deutlich auf das Elektroskop, wohl infolge homöopathischer Mengen, die in ihm hängen geblieben sein müssen.

Die färbende Wirkung der Kriställchen auf das sie einschließende Glasrohr war gleichfalls recht kräftig. Schon nach ein paar Tagen waren die Stelle, wo das Radiumbromid lagerte, und ihre Nachbarschaft deutlich bläulich gefärbt.

Beide zur Verfügung stehende Kriställchen wurden am Reflexionsgoniometer untersucht.

Kristall No. 1 war etwa $1\,^1/_2$ mm lang. Er zeigte die in Bild 1 dargestellte Gestalt. Die Messungen waren (wie auch beim Kristall No. 2) im allgemeinen insofern zufriedenstellend, als zu allermeist einfache Reflexbilder gespiegelt wurden. Allerdings waren letztere zum Teil außerordentlich lichtschwach. Es wurde gefunden (innere Winkel):

$$
\begin{aligned}
o : o' &= 85^0\,29' \\
p : o &= 114 \quad 48 \\
p' : o' &= 115 \quad 7 \\
p : p' &= 74 \quad 15
\end{aligned}
$$

Das Aussehen des Kristallbruchstückes und die Winkelverhältnisse deuten somit auf monoklines System. Die Symmetrieebene geht durch die Kanten $p:p'$ und $o:o'$.

Das Kriställchen No. 2 war etwa 2 mm hoch. Seine Formen zeigt Bild 2. Es wurde gemessen:

$$
\begin{aligned}
o : o' &= 85^0\,57' \\
p' : o' &= 114 \quad 36 \\
p : p' &= 74 \quad 26 \\
p' : p'' &= 105 \quad 29 \\
p'' : p''' &= 74 \quad 37 \\
p''' : p &= 105 \quad 43 \\
p''' : o &= 138 \quad 17
\end{aligned}
$$

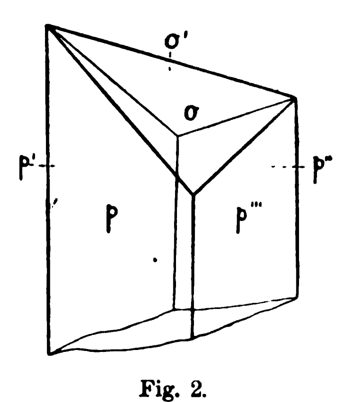



Fig. 2.

Der Kristall No. 2 besitzt also dieselben Flächen wie No. 1, indes in vollständigerer, aber auch monokliner Entwicklung.

Zur Aufstellung eines Achsenverhältnisses wurden die Mittelwerte sämtlicher entsprechender Messungen herangezogen, und lassen sich hiernach die Formverhältnisse des Radiumbromids folgendermaßen kennzeichnen.

Kristallsystem: Monoklin.

Achsenverhältnis: $a:b:c = 1{,}4485:1:1{,}1749$

$\beta = 65^0\,24'$

Fundamentalwinkel:

$P: \quad P$ (klinodiag. Hauptschnitt) $= 111 : \bar{1}11 = 85^0\,43'$

$\infty P : \infty P$ ( „ „ ) $= 110 : 1\bar{1}0 = 74\ \ 25$

$\infty P: \quad P$ (am orthod. Hauptschnitt) $= 110 : \bar{1}11 = 114\ \ 50$

An der Berechnung nicht beteiligt ist der Winkel

$$p''' : o = \bar{1}10 : \bar{1}11$$

(Kristall No. 2), der zu $138^0\,17'$ gemessen und zu $138^0\,23'$ berechnet wurde.

Auf Grund chemischer und spektroskopischer Untersuchungen erblickt man die Verwandten des Radiums in den alkalischen Erden. Demzufolge verglich ich die am Bromradium erzielten kristallographischen Werte mit denen der Erdalkalibromide. Es stellte sich alsbald heraus, daß die chemischen, spektroskopischen und kristallographischen Untersuchungen vollkommen harmonieren und auch aus letzteren geschlossen werden muß, daß Radium in die Reihe von *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* gehört.

Von den Bromiden der alkalischen Erden ist durch Untersuchungen von V. v. Lang[1]), Handl[2]), Rammelsberg[3]), Werther[4]), Mügge[5]), Eppler[6]) das Brombaryum $BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$ kristallographisch am besten bekannt.[7]) Ihm schließt sich das Radiumbromid eng an, woraus dann weiter ein (bislang noch nicht analytisch festgestellter) Wassergehalt von $2\,H_2O$, also die Formel $RaBr_2 \cdot 2\,H_2O$ für das untersuchte Salz erschlossen werden kann.[8])

Der geometrische Vergleich zeigt folgendes:

| | | $BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$ | $RaBr_2 \cdot 2\,H_2O$ |
|---|---|---|---|
| Kristallsystem | | Monoklin | Monoklin |
| Achsenverhältnis | | | |
| $a : b : c$ | = | 1,4494 : 1 : 1,1656 | 1,4485 : 1 : 1,1749 |
| $\beta$ | = | $66^0\,30'\,30''$ | $65^0\,24'$ |

1) Sitzungsber. Wiener Akad. **31**, 85, 1858.

2) Ebenda **32**, 244, 1858.

3) Kristallogr.-physik. Chemie I., 295, 1881.

4) Journ. f. prakt. Chemie **91**, 167, 1864.

5) N. Jahrb. f. Mineral. 1889, I, 130.

6) Zeitschr. f. Kristallogr. **30**, 118, 1899.

7) Mein Kollege K. Seubert stellte mir eine Fülle schöner Baryumbromidkristalle freundlichst zur Verfügung, so daß ich auch durch eigene Anschauung den Vergleich beider Substanzen vornehmen konnte.

8) Wahrscheinlich gibt es dann noch, entsprechend den Salzen seiner Verwandten, ein Bromradium mit $6\,H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $P$: | $P$ (klinod. Hptschn.) | $\bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1 =$ | $86^0 20'$ | 85 43 |
| $\infty P : \infty P$ | ( „ „ ) | $110:1\bar{1}0 =$ | 73 $54^1/_2$ | 74 25 |
| $\infty P$: | $P$ (am orthod. Hptschn.) | $110:\bar{1}11 =$ | 115 $33^1/_2$ | 114 50 |
| $\infty P$: | $P$ (Zone zur Basis) | $110:\bar{1}11 =$ | 138 $25^1/_2$ | 138 23 |

Die Kristallgestalten des Radiumbromids finden sich auch am Baryumbromid.

Die Bromide von *Mg*, *Ca*, *Sr* mit $2\,H_2O$ sind zum Teil gar nicht, zum Teil nur unvollkommen kristallographisch bekannt. Daher ist ein Vergleich zwischen Radiumbromid und den genannten Substanzen jetzt nicht zu machen.

Hingegen sind wir über das Jodid und Chlorid vom Baryum mit $2\,H_2O$ gut unterrichtet. Jodbaryum (untersucht von O. Mügge[1]) ist unmittelbar mit Bromradium vergleichbar, und ihre Verwandtschaft ist sofort ersichtlich.

| $Ra\,Br_2 \cdot 2\,H_2O$ | $Ba\,J_2 \cdot 2\,H_2O$ |
|---|---|
| Monoklin | Monoklin |
| $a:b:c$ | $a:b:c$ |
| 1,4485 : 1 : 1,1749 | 1,4580 : 1 : 1,1528 |
| $\beta = 65^0 24'$ | $\beta = 67^0 2'$ |

Hingegen tritt die Verwandtschaft zwischen $Ra\,Br_2 \cdot 2\,H_2O$ und $Ba\,Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ nicht ohne weiteres in den Angaben über das Achsenverhältnis heraus, wie denn auch das Achsenverhältnis des in üblicher Weise aufgestellten $Ba\,Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ die Beziehung zum $Ba\,Br_2 \cdot 2\,H_2O$ nicht sofort erkennen läßt. Formt man aber mit O. Mügge[2]) die betreffenden Angaben um, so ist die Beziehung zwischen dem Bromid und Chlorid des Baryums ersichtlich.

| $Ba\,Br_2 \cdot 2\,H_2O$ | $Ba\,Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ |
|---|---|
| Monoklin | Monoklin |
| $a:b:c$ | $a:b:c$ |
| 1,3293 : 1 : 1,1656 | 1,3098 : 1 : 1,2355 |
| $\beta = 89^0 47'$ | $\beta = 88^0 55'$ |

Bei der oben geschilderten Verwandtschaft von Brombaryum mit Bromradium ist nun die Beziehung des Bromradiums zu Chlorbaryum leicht zu erschließen.

Optische Verhältnisse ließen sich an den mir zur Verfügung stehenden Kriställchen von Radiumbromid im durchfallenden Lichte nicht feststellen, da letztere undurchsichtig waren. Ihre Farbe war

1) Neues Jahrb. f. Mineral. 1889, I, 172.

2) Ebenda, 134.

ein lichtes Orangegelb, wohl infolge von leichter *Br*-Ausscheidung. Um für optische Studien verwertbare, klare Kristalle von Bromradium zu erhalten, habe ich ein Körnchen umkristallisiert. Es löste sich beim Bedecken mit verdünnter wässriger Bromwasserstoffsäure schnell und zwar unter lebhaftem Brausen auf, wie es auch schon sonst bei der merkwürdigen Substanz beobachtet worden ist.[1])

Aus der verdampfenden Lösung schieden sich alsbald klare, farblose Kriställchen aus, die unter dem Mikroskop betrachtet wurden. Zum Teil sind sie kristallographisch gut umrandet, zum Teil in Skelettform entwickelt. An einigen wurden ebene Winkel gemessen, so an einem Kristall, der ergänzt (es war nur die obere bezw. die untere Hälfte vorhanden) in Bild 3 dargestellt ist. Es ist recht wohl möglich,

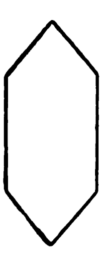


Fig. 3.

daß er auf $\infty P \overline{\infty}$ (100) lag[2]), seine Längserstreckung nach Achse $c$ ging, und daß das Dach an seiner Schmalseite, dessen Winkel zu $80^0$ gemessen wurde, der Pyramide $+P(\bar{1}11)$ oder $-P(111)$ entsprach[3]), deren Einschnittslinien auf $\infty P \overline{\infty}$ (100) miteinander einen Winkel von $80^0\ 48'$ bilden. Andere Kriställchen lagen allem Anschein nach mit Prismenflächen auf. Bei solch regelmäßig umgrenzten Individuen war das Auslöschungskreuz ersichtlich parallel und senkrecht zur Längsrichtung gelegen. Es ist dies der Ausdruck einer eigenartigen Annäherung der Lage des optischen Elastizitätsellipsoids an rhombische Verhältnisse, eine Besonderheit, die sich bei der ganzen isomorphen monoklinen Gruppe der in Rede stehenden verwandten Körper, soweit sie untersucht sind, mehr oder minder ausgesprochen findet. Das Radiumbromid macht also auch in dieser Eigentümlichkeit keine Ausnahme.

---

1) Man nimmt wohl an, daß es sich um eine elektrolytische Zerlegung des Wassers handelt. Abschließende Untersuchungen über das entweichende Gas stehen noch aus.

2) Eine Fläche, die beim $Ba\,Br_2 . 2\,H_2O$ oft vorkommt.

3) Beide Formen häufig bei $Ba\,Br_2 . 2\,H_2O$.

Die Richtigkeit der Deutung der Ebene von Bild 3 als $\infty P \bar{\infty}$ (100) vorausgesetzt, fällt beim Radiumbromid die Ebene der optischen Achsen in *ac*, und zwar erscheint die Normale auf $\infty P \bar{\infty}$ (100) als erste positive Mittellinie.

Einen außerordentlich zierlichen Anblick gewähren die Kristallskelette von Bromradium, die sehr leicht durch Verdunsten eines Lösungstropfens erhalten werden. Zum Teil stellen sie Gerippe der gewöhnlichen, bei vielen Substanzen beobachteten Art vor, nämlich lediglich lückenhaft gewachsene, in ihren einzelnen Ästchen parallel orientierte Individuen. Beim Ausheilen der Lücken würden einheitliche Kristalle entstehen. Es trifft dies besonders bei den gröberen Bildungen zu. Die Strahlen stehen bei solchen Skeletten zum Teil rechtwinklig, zum Teil auch schief aufeinander.

Von besonderem kristallographischen Interesse sind aber Kristallskelette, die, der Regelmäßigkeit der Erscheinung nach zu urteilen, Zwillingsstöcke sind. Es handelt sich bei ihnen um zartere Ausbildungen. Ein annäherndes Schema für diese oft ungemein zierlichen Erscheinungen stellt Bild 4 dar. Man erkennt im gewöhnlichen Lichte Strahlen, die sich derart verästeln, daß Nebenstrahl und Hauptstrahl etwa 49° miteinander bilden. Daß nun nicht Zerteilung eines Individuums vorliegt, sieht man im parallelen, polarisierten Lichte. Die zarten

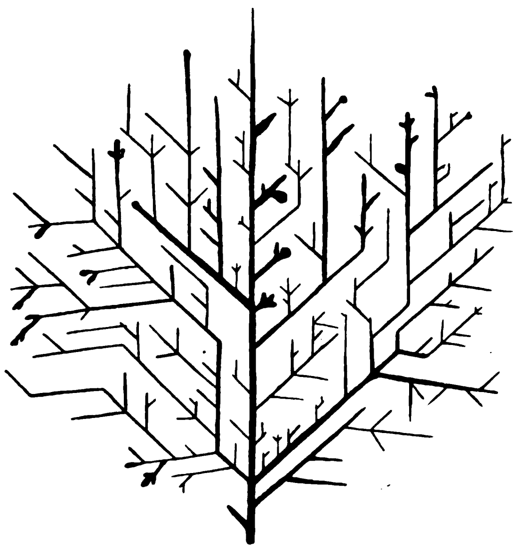


Fig. 4.

Strahlen löschen parallel und senkrecht zu ihrer Längsrichtung, die im übrigen der größeren optischen Elastizität entspricht, aus. Da nun die Längsrichtungen der Strahlen die in Fig. 4 zu ersehenden Winkel miteinander bilden, fallen die Auslöschungen von Haupt- und Nebenstrahlen nicht zusammen. Besonders farbenprächtig macht sich die Erscheinung beim Einschieben eines Gipsblättchens vom Rot 1. Ordnung zwischen die gekreuzten Nicols. Man kann dann den Zwillingsstock leicht so stellen, daß die einen Strahlen des Gebildes rot, andere gelb und dritte blau polarisierend erscheinen.

Ein Gesetz der erwähnten Zwillingsbildung aufzustellen, wird zweckmäßigerweise bis nach näherer Kenntnisnahme der optischen Eigenschaften des Radiumbromids verschoben. Es wird dann die Möglichkeit vorliegen, die Zwillingsstrahlen nach den optischen Verhältnissen kristallographisch zu orientieren, im übrigen auch die optischen Verhältnisse der Glieder der in Rede stehenden isomorphen Gruppe miteinander zu vergleichen.

Bemerkenswerterweise sind, wie es scheint, zwillingsmäßig aufgebaute Kristallskelette von O. Lehmann[1]) beim Baryumchlorid gleichfalls beobachtet.

**Im Überblick der kristallographischen Verhältnisse von Radiumbromid $RaBr_2 \cdot 2H_2O$ und Baryumbromid $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ läßt sich somit nicht verkennen, daß zwischen den beiden Substanzen eine enge Verwandtschaft besteht.**

Der Isomorphismus des Radiumbromids und Baryumbromids hilft im übrigen die schwere Trennbarkeit der beiden Salze durch das Kristallisationsverfahren erklären. Die Kristallisationsmethode ist hier eine nur unvollkommene Trennungsmethode, da ja die Teilchen der einen Substanz sich als isomorphe Bausteine an der Zusammensetzung des Kristallgebäudes des anderen Salzes beteiligen können, und das wohl auch um so leichter tun, je ähnlicher die Löslichkeitsverhältnisse der Komponenten sind.

---

1) Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 486, 1877.

# Die Entwickelung der Elemente.[1])

Von **F. Soddy.**

Ich bin berufen worden, die Diskussion über einen Gegenstand zu eröffnen, der nahezu so alt ist, wie nur irgendeiner in der Philosophie. Die tiefgreifende Wandlung indessen, die er im Laufe des letzten Jahrzehntes erfahren hat, läßt es wünschenswert erscheinen, einmal Halt zu machen und den erreichten Standpunkt rückblickend zu betrachten. Ich werde versuchen, die geschichtliche Seite kurz zu behandeln, und hoffe, dabei zu zeigen, wie die neueren Vorstellungen sich vollkommen den mühevoll erworbenen wissenschaftlichen Glaubensartikeln einer vergangenen Generation einfügen und in natürlicher Entwickelung aus ihnen entspringen. Keineswegs stürzt das Neue das Alte von Grund aus um; vielmehr hat der Horizont eine bedeutende Erweiterung erfahren, eine so bedeutende, daß wir sie vielleicht zur Zeit noch gar nicht einmal vollauf würdigen. Tatsachen bleiben in der modernen Wissenschaft immer bestehen, und Theorien ebenfalls, insoweit sie die Tatsachen vollständig widerspiegeln. So bleiben denn die alten Tatsachen bestehen, welche das Atom und das Element betreffen; die Theorien jedoch, welche den verallgemeinerten Ausdruck aller Tatsachen bilden, haben sich im Zusammenhang mit der Entdeckung der Radioaktivität einigen neuen Tatsachen von fremdartigem, um nicht zu sagen revolutionärem, Charakter anpassen müssen. Die erforderlich gewordene Erweiterung der Theorien ist keineswegs eine revolutionäre in zerstörendem Sinne gewesen. Es ist wunderbar, wie anpassungsfähig eine wahre Theorie gegenüber einer neuen Wahrheit ist, und zwar nicht etwa nur durch geistvolle Erklärungsweisen, sondern in einer Weise, die den Forscher anhält und für ihn ein Zeichen dafür bildet, daß er sich auf sicherem Grund befindet. Von Anbeginn war meines Erachtens der beste Beweis für die neueren Anschauungen dadurch gegeben, daß die fremdartigen, neu erworbenen Kenntnisse in so vollkommener Weise mit den älteren in Einklang zu bringen waren und ihnen gar noch eine tiefere Bedeutung verliehen.

Ich möchte zunächst die unterscheidenden Merkmale der neueren Auffassung von der Entwickelung der Elemente betrachten und untersuchen, wie es gekommen ist, daß sie nicht schon weit früher durch die Einbildungskraft oder durch die Entdeckung gefunden worden ist. Dann muß ich darauf zu sprechen kommen, daß neues Licht über

1) Vortrag, British Assoc., York 1906.

einige der ältesten Probleme in den mehr spekulativen Wissensgebieten ausgegossen worden ist, und das wird mich dann naturgemäß auf die Frage nach den Grenzen des gegenwärtigen Standpunktes führen. Inwieweit versagt die neue Anschauungsweise, wenn es gilt, uns neue Entwickelungsformen zu offenbaren, deren Vorkommen wir nunmehr anzunehmen berechtigt sind, und von denen wir mit Bestimmtheit nichts weiter wissen, als daß unsere Waffen zurzeit noch unzulänglich sind für die Aufgabe, sie zu entdecken oder zu erforschen? Andererseits müssen wir die Armseligkeit der menschlichen Einbildungskraft in Rechnung ziehen, wenn sie keine Unterstützung erfährt, und den Reichtum an Anregung, den ein von Grund aus neuer Gesichtspunkt erweckt. Betrachten wir die Verhältnisse von diesem Gesichtspunkte aus, so weist der gemachte Fortschritt allerdings auf eine Erweiterung der Möglichkeiten hin, so gewaltig, daß sie fast auf eine Umwälzung unseres Denkens hinauskommt. Betrachten wir die Möglichkeit, daß diese neu entdeckten Vorgänge und die aktiven Eigenschaften der Materie dermaleinst für die Probleme des praktischen Lebens und für die zukünftige Wohlfahrt unserer Rasse eine Bedeutung gewinnen könnten, betrachten wir diese Möglichkeit in der Beleuchtung, welche sie durch die bekannte Wirkung der verhältnismäßig unbedeutenden Kräfte erfährt, die wir uns bereits dienstbar gemacht haben, und die von Tag zu Tag einen größeren Platz in unserem Leben einnehmen, so verliert diese Möglichkeit nichts von ihrer Fruchtbarkeit für unsere Einbildungskraft dadurch, daß sie noch so unbestimmt und unberechenbar ist. Die Möglichkeit einer neuen Ordnung der Dinge, eine ungeahnte Verbesserung der materiellen Existenzbedingungen, als je zuvor gedacht, muß selbst als Möglichkeit die Einbildungskraft anregen und unsere Gedanken an die Zukunft in Banden legen, auch dann, wenn sie dauernd unerreichbar bleiben sollte. In diesem Sinne eben müssen die neuen Entdeckungen mit der Zeit den ganzen Gang des philosophischen Denkens beeinflussen. Was uns indessen gegenwärtig näher angeht, das ist die Angriffslinie, über die wir verfügen gegenüber der neuen Sachlage, die sich darbietet, und der gegenüber wir, wie zugegeben werden muß, uns ungewöhnlich schlecht ausgerüstet fühlen. Die Waffen, über welche wir verfügen, sind recht beschränkter Art, und möglicherweise werden die radioaktiven Elemente lange Zeit das einzige Beispiel bleiben für einen Entwickelungsprozeß, von welchem wir glauben müssen, daß er schließlich alle Elemente umfassen und zu einer folgerichtigen Theorie des gesamten materiellen Universums führen wird.

Vor mehr als fünfzehnhundert Jahren war, wie Herr **Berthelot**

nachgewiesen hat, das Symbol, durch welches allgemein die Materie dargestellt wurde, eine Schlange, die zu einem Kreise aufgerollt war und den Schwanz im Maule hatte, und die in der Mitte die Inschrift „ἓν τὸ πᾶν“ trug. Dieses Symbol stammte von den Griechen. Diese gingen in ihrer durch kein Wissen gefesselten Einbildungskraft weit über die fortgeschrittenste Theorie unserer Tage hinaus und nahmen an, daß die Entwickelung der Materie in einem Kreise fortschreite; so vermochten sie intuitiv zu einem System zu gelangen, das zugleich kontinuierlich, folgerichtig und unendlich war, frei von den uns heute quälenden inneren Schwierigkeiten, die mit Anfang und Ende des Prozesses zusammenhängen. Seit jenen Tagen bis in die allerneueste Zeit hat uns zwar die Vorstellung von einer fortlaufenden Entwickelung der Materie nie ganz gefehlt, indessen ist die experimentelle Wissenschaft stetig auf Wegen vorwärts geschritten, welche die Möglichkeit irgendeines derartigen Vorganges fast auszuschließen schienen. So kam es, daß Boyle in einem Elemente eine Substanz erkannte, welche nicht von Grund aus umgewandelt werden, und aus welcher nichts Einfacheres gewonnen werden konnte, und so gelangten wir zu der dauernden Existenz verhältnismäßig weniger durch alle chemischen Umwandelungen unveränderlicher Urelemente. Das Gesetz der multiplen Proportionen und die Daltonsche Atomtheorie führten zu der Auffassung der Atome im Sinne der modernen Experimentalwissenschaft, als der Einheiten aller chemischen Umsetzungen — als der Bausteine sozusagen, aus denen alle Moleküle aufgebaut sind, und in die sie auch aufgelöst werden können. Das Erscheinen des Spektroskops und das Zeugnis, welches die Meteoriten ablegten, die gelegentlich ihren Weg aus fernen Himmelsgegenden zu uns fanden, bewiesen die im wesentlichen gleichartige Zusammensetzung des stofflichen Weltalls.

In engstem Zusammenhange mit diesen Untersuchungen gewann mit dem Fortschreiten der Chemie eine andere Vorstellung Gestalt. In den Eigenschaften der Elemente ließ sich nicht die geringste Veränderung entdecken; es mußte demnach jedes Atom genau gleich jedem anderen Atom irgendeines Elementes sein. Es besaß Konstanten, wie etwa die Atommasse, welche an sich eine theoretische Abstraktion von dem experimentell gefundenen Verbindungs- oder Äquivalentgewicht darstellt, und es besaß Schwingungs-Perioden, welche durch charakteristische Linien in seinem Spektrum dargestellt werden, die mit äußerster Genauigkeit gemessen werden können, und bei denen niemals auch nur die kleinste Abweichung von ihrem Werte hatte entdeckt werden können. Ein Wasserstoffatom führt seine Schwingungen, an denen wir es erkennen, in

dem fernsten Sterne genau in demselben Rhythmus aus wie in unserem Laboratorium. Hierdurch schien die Möglichkeit einer allmählichen Umwandelung oder Entwickelung eines Elementes in ein anderes ausgeschlossen. Diese Sachlage kann nicht zwingender zum Ausdruck gebracht werden, als es durch die bekannten Worte Clerk Maxwells in der Versammlung dieser Gesellschaft zu Bradford im Jahre 1873 geschehen ist:

„Wir entdecken am Himmel durch ihr Licht, und einzig und allein durch ihr Licht, Sterne, die so weit voneinander entfernt sind, daß nichts Stoffliches jemals von einem zum andern hat übergehen können, und doch sagt uns dieses Licht auch, daß jeder von ihnen aus Atomen[1]) derselben Art aufgebaut ist, wie die, welche wir auf der Erde finden.

„. . . Jedes Atom im ganzen Weltall trägt also den Stempel eines metrischen Systems ebenso genau eingeprägt wie das Mètre des Archives de Paris oder das Double Royal Cubit of the Temple of Karnac. Es läßt sich keine Entwickelungstheorie aufstellen, welche der Ähnlichkeit der Atome gerecht wird, denn Entwickelung schließt notwendig fortlaufende Veränderung in sich, und für das Atom gibt es weder Wachstum noch Verfall, weder Entstehung noch Zerstörung.

„Andererseits verleiht, wie Sir John Herschel das so schön ausgedrückt hat, die vollkommene Gleichheit jedem einzelnen Atom den Grundcharakter eines fabrikmäßig hergestellten Artikels und schließt den Gedanken aus, daß es ewig und aus sich selbst entstanden sei."

In diesem Ausspruch haben wir den besten verallgemeinerten Ausdruck der Philosophie einer früheren Generation. Heutzutage könnten wir noch schlagendere Beispiele für die vollkommene Ähnlichkeit der Atome herleiten, als damals bekannt waren, und trotzdem glauben wir an eine Entwickelung als an eine experimentell erwiesene Tatsache.

Etwas später schlug das Pendel wiederum zugunsten eines Entwickelungssystems aus. Die Entdeckung des periodischen Systems und die natürliche Reihenfolge, in welche sich die Elemente bei der Anordnung nach ihrem Atomgewicht einfügten, die periodische Wiederkehr von Elementen, die einander in ihren Eigenschaften gleichen, all diese Ähnlichkeiten, die sich sogar auf Ähnlichkeiten im Spektrum erstrecken, führten in Gemeinschaft mit der zunehmenden Kenntnis alles dessen,

1) Ich habe hier durchgehends das Wort „Molekül" durch „Atom" ersetzt, um für das Wort „Atom" die gleiche Bedeutung beizubehalten, die es sonst in der ganzen Arbeit hat.

was das Spektrum eines Elementes umfaßt, zu der Ansicht, daß ähnliche Elemente ähnlichen Bau haben müssen, wobei der Baustoff, aus dem sie errichtet sind, derselbe, seine Menge und die Anordnung dagegen bei der Bildung eines jeden Atomes verschieden ist. Sir William Crookes brachte durch seine Lemniskate den Gedanken zum Ausdruck, daß die Elemente der Reihe nach aus demselben Urstoff gebildet wären, während eine periodische Änderung der Bedingungen bei ihrer Bildung die periodische Wiederkehr der Eigenschaften bedingte. Etwas später stellte Sir Norman Lockyer eine Theorie der anorganischen Entwickelung im Zusammenhange mit der kosmischen Entwickelung auf. Nach dieser Theorie sollten auf den heißesten Sternen die Bedingungen derart sein, daß dort nur die leichteren Elemente existieren könnten; in dem Maße, wie der Stern sich abkühlt, würden dann nach und nach durch Kondensation der leichteren Elemente die schwereren erscheinen.

Endlich haben wir noch die glänzende Reihe der Untersuchungen, welche aus dem Cavendish Laboratory unter der Leitung von J. J. Thomson hervorgegangen sind, und bei denen es ihm gelungen ist, das Korpuskel oder das negative Elektron zu isolieren und seine Konstanten zu messen, und zu erkennen, daß es die grundlegenden Eigenschaften der Materie, Trägheit oder Masse, besitzen muß. Von diesem Standpunkte aus erfolgte der Schritt zu dem Schlusse, daß die negative Elektrizität der Grundstoff sein dürfte, aus welchem alle Atome in irgendeiner Weise aufgebaut und in wechselnden Zahlenverhältnissen miteinander zu beständigen und in regelmäßiger Bewegung befindlichen Systemen vereinigt sind. Ich habe indessen nicht nötig, auf den Teil dieser Theorie einzugehen, welcher mehr einen rein spekulativen Charakter trägt.

Ich gehe nunmehr über zu der Entdeckung der Radioaktivität der Materie durch Becquerel und zu ihren wesentlichen Merkmalen, die alsbald die Aufmerksamkeit auf sich zogen. Hier hatten wir einen Fall, in welchem erwiesenermaßen gewisse unter den schwersten Elementen fortgesetzt Energie von durchaus neuartigem und überraschendem Charakter in Freiheit setzen, ohne daß auf den ersten Blick irgendeine wahrnehmbare Veränderung an der Materie oder eine Erschöpfung des Energievorrates vorhanden gewesen wäre. Diese Energie offenbart sich bekanntlich durch die Aussendung neuer Strahlungsarten, und es ist nachgewiesen worden, daß diese Strahlungsarten ihrer Natur nach eben der Art sind, von welcher nach der Ansicht Newtons das Licht sein sollte, daß sie nämlich aus Strömen stofflicher Teilchen bestehen, welche mit bisher unbekannten Geschwindigkeiten von der Materie

ausgestoßen werden. Im allgemeinen sind zwei Arten strahlender Teilchen unterschieden worden, das $\alpha$-Teilchen, welches eine etwas größere Masse besitzt als das Wasserstoffatom, und das $\beta$-Teilchen, welches ein viele Tausend mal kleineres Elektron oder Korpuskel ist.

Im Laboratorium der McGill University zu Montreal ist vor vier Jahren unter Rutherford eine Theorie ausgearbeitet worden, welche dieses Wunder aufklärt. Da sie sich als geeignet erwiesen hat, die bekannten Tatsachen zu erklären und zu zahllosen neuen Entdeckungen anzuregen, so ist sie allgemein angenommen worden. Ich brauche nur an die Diskussion zu erinnern, welche vor drei Jahren in dieser Abteilung über den Gegenstand stattgefunden hat, und welche nicht wenig dazu beigetragen hat, der Zerfallstheorie die günstige Aufnahme zu bereiten, welche sie gefunden hat. An diesem Orte brauche ich jedenfalls nur kurz auf die Hauptumrisse der Theorie zurückzukommen.

Bei den radioaktiven Elementen zerfallen die Atome von selbst in Atome leichterer Elemente, und diese Umwandlung erfolgt in jedem einzelnen Falle nach einem sehr einfachen Gesetze. Bei irgendeinem radioaktiven Elemente zerfällt in der Zeiteinheit derselbe bestimmte Bruchteil der Gesamtzahl aller Atome. Das mit ungeheurer Geschwindigkeit abgeschleuderte $\alpha$-Teilchen besteht, wie wir gesehen haben, aus einem Atom, das etwas schwerer an Masse ist als das Wasserstoffatom, und dieses Atom scheint höchstwahrscheinlich, wenn es auch noch nicht völlig erwiesen ist, ein Heliumatom zu sein. Das übrigbleibende Restatom zerfällt in vielen Fällen wieder und wieder. Dabei wird dasselbe Gesetz befolgt wie zuvor, nur ist der Bruchteil, welcher in der Zeiteinheit umgewandelt wird, gewöhnlich bei den späteren Produkten viel größer als bei den ursprünglichen Elementen, und die Folge davon ist dann, daß diese Produkte eine sehr engbegrenzte Lebensdauer haben und sich nur in sehr geringen Mengen ansammeln können. Die Energie, welche bei dieser Umwandlung entwickelt wird, ist so ungeheuer, daß durch sie sehr langsame Umwandlungen beobachtet werden können, bei denen die tatsächlich sich umwandelnde Menge so unendlich klein ist, daß der Versuch, sie mit Hilfe gewöhnlicher Methoden nachzuweisen, vergeblich sein würde. Dies erhellt sogleich, wenn man bedenkt, daß die kleinste spektroskopisch noch nachweisbare Menge irgendeines Elementes zwischen $10^{13}$ und $10^{14}$ individuelle Atome enthält, daß hingegen der von der Aussendung eines einzigen $\alpha$-Atomes begleitete Zerfall eines einzelnen Atomes, wenn überhaupt, so doch

jedenfalls nicht weit unter der Grenze der Nachweisbarkeit mit Hilfe unserer derzeitigen Methoden liegt.

Diese Ansicht wurde zunächst auf Grund der radioaktiven Erscheinungen aufgestellt. Es währte indessen nicht lange, bis man mit Hilfe der älteren Methoden weitere Beweise für ihre Richtigkeit erhielt. Mit der in den Laboratorien des University College zu London unter Sir William Ramsay gemachten Entdeckung, daß Helium aus Radium hervorgebracht wird, wurde die Tatsache der allmählichen Entwickelung eines Elementes in ein anderes über jeden Zweifel erhoben, und die neuen Forschungsmethoden erhielten Unterstützung von seiten der alten in einem Falle, wo es sich als möglich erwies, den Vorgang von beiden Gesichtspunkten aus zu prüfen.

Die wesentlichen Züge, durch welche sich die Art der Entwickelung, wie sie uns durch die radioaktiven Vorgänge offenbart wird, von älteren Vorstellungen unterscheiden, nehmen besonders unsere Aufmerksamkeit in Anspruch.

Da haben wir zunächst die Vereinbarkeit der Vorstellung von einer allmählichen Entwickelung eines Elementes aus einem anderen mit den Tatsachen der Chemie und der Spektroskopie, die doch, wie wir gesehen hatten, einstmals als Beweise für die gerade entgegengesetzte Auffassung ausgelegt worden waren. Nach der neuen Anschauung ist die Umwandlung, wenn sie auch, soweit die Masse des Stoffes in Frage kommt, noch so langsam vor sich gehen mag, für jedes einzelne Atom plötzlich und unvermittelt. Es tritt keine allmähliche Veränderung in den Eigenschaften eines Elementes ein, bis es in ein anderes übergeht, sondern es erfolgt eine unvermittelte, oder häufiger eine Reihe von unvermittelten schrittweisen Veränderungen seiner Eigenschaften als Begleiterscheinung der plötzlichen Ausstoßung eines jeden $\alpha$-Teilchens. Zwischen dem Radium und seiner Emanation, die sein erstes Produkt ist, besteht ein ebenso großer Unterschied wie nur zwischen irgend zweien der bekannten Elemente. Und doch ist der Übergang ein allmählicher in dem Sinne, daß sich in jeder Zeiteinheit nur ein geringer Bruchteil der gesamten Radiummenge umwandelt.

So geringfügig dieser Schritt ist, die Forderungen der Chemie und Spektroskopie mit denen einer fortlaufenden Entwickelung in Einklang zu bringen, so zeigen doch die Worte Maxwells deutlich, welch kleine Schritte auch die glänzendste Einbildungskraft ohne Unterstützung nicht zu tun vermag. Es würde eine interessante Abschweifung sein, einmal die Rolle zu untersuchen, welche die Einbildungskraft ohne die Unter-

stützung durch vorhandene Modelle oder Analogien in der Mathematik und Physik spielt.

Das zweite unterscheidende Merkmal ist, daß die Entwickelung in der Richtung vom Zusammengesetzten zum Einfachen erfolgt. Alle früheren Anschauungen enthielten die Vorstellung von einem fortwährenden Aufbau aus dem Urstoff zu etwas immer Zusammengesetzterem.

Der dritte Unterschied besteht darin, daß die Entwickelung tatsächlich unter unseren Augen vor sich geht und nicht, entsprechend der früheren Anschauung, einst in längst vergangenen Zeiten erfolgt ist, oder, wenn sie jetzt erfolgt, nur unter transzendentalen Verhältnissen vor sich geht, deren Verwirklichung im Laboratorium unmöglich ist.

Der vierte unterscheidende Zug ist aber der wesentlichste. Bisher waren die Energieumsetzungen, welche die Veränderungen innerhalb des Atomes begleiten müssen, unbeachtet geblieben, während sie bei der neuen Anschauungsweise den vorherrschenden Gesichtspunkt bilden. Vieles gewinnt in diesem Lichte eine neue Bedeutung. Wir haben gesehen, wie wir das ganze ältere Rüstzeug der Forschung, die Wage und das Spektroskop, hinter uns zurückgelassen haben. Wir können verstehen, warum diese neuen Umwandlungen so vollkommen unabhängig von ihrer Umgebung vor sich gehen. Alle früher bekannten Energieformen sind von so viel geringerer Größenordnung, daß wir nicht erwarten dürfen, imstande zu sein, den Gang der Umwandlung mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln zu beeinflussen. Wir haben nunmehr die Erklärung dafür zur Hand, weshalb die Elemente allen Versuchen, sie umzuwandeln, bisher widerstanden haben und noch widerstehen. Die unwiderstehliche Energie, welche den Zerfall eines Atom begleitet, muß bereits zuvor in ihm vorhanden sein, sie muß sein Lebensschicksal lenken und es unabhängig machen von seiner Umgebung und von allen Kräften, welche wir von außen her auf es einwirken lassen können. Zum ersten Male haben wir einen positiven Beweis, falls solcher notwendig sein sollte, für die Richtigkeit des Standpunktes, den die Chemie gegenüber den Forderungen der Alchimisten einnimmt. Nach der Lektüre der ausführlicheren Berichte, welche über die tatsächliche Umwandlung veröffentlicht worden sind, mag wohl in manchen Köpfen ein sehnsuchtsvoller Zweifel bestanden haben, ob nicht doch vielleicht der Alchimist in manchen Fällen zum Ziele gelangen hätte können. Jetzt indessen wissen wir, daß dies sicherlich nicht der Fall sein kann wegen der Energiemenge, die bei der Umwandlung eines schwereren Elementes in ein leichteres entwickelt oder bei dem umgekehrten Vorgange ab-

sorbiert werden würde. Andererseits können wir uns vorstellen, welche Folgen die erfolgreiche Umwandlung der Metalle nach sich ziehen würde, Folgen, die keineswegs von der Art sein würden, wie sie sich die Adepten gedacht haben. Hinsichtlich dieses Problems könnte man unsere Stellung mit der eines Wilden vergleichen, der von dem Feuer und seinen Fähigkeiten wüßte, und doch das Feuer weder besäße, noch imstande wäre, es zu entflammen und zu beherrschen. Die Beherrschung und Nutzbarmachung des Feuers und anderer Energiequellen bedeutet für die Gegenwart nicht mehr, als die Beherrschung und Nutzbarmachung der inneren Energie der Materie, falls sie jemals erreicht werden sollte, für die Zukunft bedeuten wird.

In diesem Sinne werden auch die früheren Anschauungen die revolutionärsten Änderungen erfahren müssen. Die Energieverwandlungen, welche irgendeine Form der fortlaufenden Entwickelung der Materie begleiten, müssen den maßgebenden Faktor in jedem kosmischen Schema bilden, und das Unvermögen, sie zu erkennen, beeinflußt sämtliche bestehenden Anschauungen über kosmische und terrestrische Entwickelung so tiefgehend, daß schwer zu übersehen ist, was von ihnen nach seiner Beseitigung übrig bleiben würde. Indessen, ein Anfang ist gemacht, und die Diskussion, welche in unserer Abteilung über den Zusammenhang zwischen dem Radium und der inneren Wärme der Erde eingeleitet worden ist, muß reiche Frucht bringen. Ich kann nur sagen, daß ich gerne eine nochmalige Prüfung des ganzen Gegenstandes sehen würde, nachdem es nun klar ist, daß ein im Raume isolierter Körper nicht notwendig kälter werden muß, wenn er auch fortwährend Wärme verliert.

Es liegt nun eine untergeordnete Frage über die Bezeichnungsweise vor. Sie betrifft die Beibehaltung des Wortes Atom, nachdem nun einmal nachgewiesen ist, daß die Atome veränderlich sind; die Beibehaltung dürfte indessen gerechtfertigt erscheinen, wenn wir die Geschichte des Wortes betrachten. Die Bedeutung des Wortes im Griechischen war eine rein imaginäre: es bedeutete tatsächlich das kleinste Stoffteilchen, welches gedacht werden kann. Seit den Zeiten Daltons wurde mit dem Worte eine neue experimentelle Bedeutung verbunden: es sollte das kleinste Teilchen eines Elementes bedeuten, oder die Einheit, welche in eine chemische Veränderung eingeht, und da nun die chemischen Umwandlungen als die fundamentalsten zu jener Zeit bekannt waren, so bedeutete das Wort in übertragenem Sinne das kleinste existenzfähige Teilchen. Heutzutage behält das Atom noch genau seine Bedeutung, die es seit einem Jahrhundert gehabt hat, nämlich die der

Einheit der chemischen Umwandlung; aber die chemischen Umwandlungen sind jetzt nicht mehr die fundamentalsten, welche wir kennen. Die radioaktive Umwandlung ist so durchaus davon verschieden, daß man keinen Zusammenhang zwischen ihr und der chemischen Umwandlung annehmen kann.

Man hat mir gegenüber die Ansicht zum Ausdruck gebracht, nachdem erwiesen sei, daß die radioaktiven Elemente Veränderungen erleiden, sei es inkorrekt, noch länger von ihren Atomen zu sprechen, und das Wort Moleküle würde dem Sachverhalte entsprechen. Das würde aber zur Folge haben, daß das Wort Atom vollständig aus dem wissenschaftlichen Sprachgebrauch verschwinden würde, denn kein Element ist sicher vor dem Schicksal, welches, wie wir sehen, die radioaktiven Elemente ereilt. Wenn wir andererseits das Wort Molekül überall dort anwenden würden, wo wir jetzt die Bezeichnung Atom gebrauchen, und von einem Wasserstoffmolekül sprechen wollten, wo wir jetzt ein Atom meinen, so würden wir damit die alte schwerfällige Bezeichnungsweise wieder zum Leben erwecken, bei welcher „einfache Moleküle" Atome und „zusammengesetzte Moleküle" Moleküle bedeuteten.

### Die Begrenzung unserer gegenwärtigen Methoden.

Unsere Kenntnis von der stofflichen Entwickelung ist fast ganz und gar auf dem Boden der Energie erwachsen, welche bei den Vorgängen ausgesendet wird; dabei bleibt notwendigerweise der materielle Nachweis, wie bei dem Beweise der Erzeugung von Helium aus Radium, auf einige wenige Fälle beschränkt. Die allgemeine Bedingung, welche darüber entscheidet, ob irgendein spontaner Entwickelungsvorgang innerhalb der Grenzen der Nachweisbarkeit durch unsere experimentellen Methoden fällt, ist einfach die, daß die entwickelte Energie von genügendem Betrage und von geeigneter Art sein muß. Zweifellos sind in dem Einzelfalle der radioaktiven Elemente die Verhältnisse ausnahmsweise günstig. Wohl in keinem anderen Zweige der Physik können wir eine so winzige Energieentwicklung nachweisen und genau messen wie in der Radioaktivität. Das Elektroskop ist das älteste und einfachste und gleichzeitig auch das empfindlichste elektrische Instrument und besitzt in den richtigen Händen Fähigkeiten für eine genaue Messung, welche keineswegs zu verachten sind. Mit dem, was wir über die ungeheuren Energiemengen gesagt haben, welche im Verlaufe radioaktiver Vorgänge in Freiheit gesetzt werden, könnte es scheinbar in Widerspruch stehen, daß wir derartig empfindlicher Me-

thoden bedürfen; das kommt aber daher, daß die tatsächlich in Umwandlung befindliche Stoffmenge, selbst unter den günstigsten Verhältnissen, unendlich gering ist. Die Welt ist alt, und nur solche Umwandlungen, die zu ihrer Vollendung Äonen erfordern, dauern noch an.

Seit der Aufstellung der Theorie vom Zerfall der Atome ist es immer klarer geworden, daß ein solcher Zerfall auch ohne die Begleiterscheinung der Radioaktivität auftreten kann, und auch tatächlich auftritt. Wir betrachten jetzt die Radioaktivität mehr als einen unverdienten Fingerzeig, den uns die Natur, man möchte fast sagen unversehens, gegeben hat, und der uns befähigt, in Geheimnisse einzudringen, von denen wir eigentlich niemals irgend etwas hätten erfahren sollen. Das gleiche Ergebnis und die gleiche Entwickelungsart hätten nämlich auch erreicht werden können, und erfolgen vielleicht auch tatsächlich, ohne daß wir irgendwelche Mittel besäßen, sie zu erkennen oder zu erforschen. Drei voneinander unabhängige Beispiele, die uns in letzter Zeit bekannt geworden sind, zeigen dies in der denkbar klarsten Weise. Zunächst hat Rutherford das Vorkommen von Umwandlungen in den Zerfallsreihen von Radium, Thorium und Aktinium nachgewiesen, bei denen keinerlei nachweisbare Strahlung ausgesandt wurde. Es mögen sich $A$ in $B$ umwandeln, $B$ in $C$, $C$ in $D$. Die mittlere Umwandlung von $B$ in $C$ könnte eine „strahlungslose“ sein, und trotzdem würde es immer noch möglich sein, sie nachzuweisen, solange von $A$ und von $C$ eine wahrnehmbare Strahlung ausgesandt werden würde. Wir können zur Veranschaulichung dieses Punktes auch einen etwas anderen Fall heranziehen: dieser entstammt einer vor vier Jahren angestellten Untersuchung über eine Zerfallsreihe, in der einige Umwandlungen nur $\alpha$-Strahlen und andere sowohl $\alpha$- als $\beta$-Strahlen aussenden. Bringt man etwas von der Radiumemanation, welche $\alpha$-Strahlen, aber keine $\beta$-Strahlen, aussendet, in ein dünnwandiges Gefäß, dessen Wandungen die $\alpha$-Strahlung vollständig zu absorbieren vermögen und der $\beta$-Strahlung den Durchgang gestatten, so kann man, kurze Zeit nach dem Einbringen der Emanation, keine Strahlung von dem Gefäße nach außen wahrnehmen. Nach und nach aber, in dem Maße wie die Emanation sich umzuwandeln beginnt, kommt eine Strahlung von dem Gefäß nach außen zum Vorschein, welche allmählich anwächst. Wenn jetzt die Emanation aus dem Gefäße herausgeblasen wird, so bleiben ihre Zerfallsprodukte, welche feste Körper sind, als Niederschlag an der Innenseite der Gefäßwandung zurück. Die Strahlung nach außen wird anfänglich nicht beeinflußt, im weiteren Verlauf der Zeit fällt sie aber allmählich ab. Bei dem vorstehend

beschriebenen Versuche würde es nicht den geringsten Unterschied gemacht haben, wenn die Emanation keine Strahlen ausgesandt hätte. Wir hätten ihre Anwesenheit daraus schließen können, daß sie einen Körper hervorgebracht hat, welcher Strahlen aussandte, und wir hätten überdies die Geschwindigkeit ihrer Umwandlung in diesen Körper bestimmen können. Auf diese Weise hat Rutherford festgestellt, daß Umwandlungen ohne die Aussendung einer nachweisbaren Energiemenge vor sich gehen, die wir aber dennoch nachzuweisen vermögen, weil ihnen Umwandlungen vorausgehen und folgen, bei denen nachweisbare Energiemengen ausgesendet werden.

In zweiter Linie ist durch die Arbeiten der beiden letztverflossenen Jahre über die Natur der $\alpha$-Strahlen klar erwiesen worden, daß die $\alpha$-Strahlen nur innerhalb ziemlich enger Geschwindigkeitsgrenzen nachweisbar sind. Wenn wir mit 100 die Geschwindigkeit des schnellsten $\alpha$-Teilchens bezeichnen, welches vom Radium ausgesendet wird, so ist nachgewiesen worden, daß für den Nachweis eines sich mit einer Geschwindigkeit von weniger als 43 bewegenden $\alpha$-Teilchens unsere sämtlichen Methoden — elektrische, photographische und Phosphoreszenz-Methoden — versagen würden. Das nämliche $\alpha$-Teilchen, welches wir auf Grund radioaktiver Wirkungen kennen, könnte mit einer Geschwindigkeit bis zu 6000 englischen Meilen in der Sekunde abgeschleudert werden, und doch würden wir es nicht bemerken und außerstande sein, es auf Grund seiner Energie wahrzunehmen.

Endlich bleibt noch die Möglichkeit zu betrachten, daß ein solches Teilchen durch seine Ladung nachgewiesen werden könnte. Ich brauche nur die unter dem populären Namen der Radiumuhr bekannte geistvolle Erfindung von Strutt erwähnen, um ein Beispiel für eine mögliche Methode zu geben. Bei dieser Methode wird der durch Radium bewirkte Verlust an negativer Elektrizität nachgewiesen, welche von den $\beta$-Teilchen, die ihrerseits negativ geladen werden, fortgeführt wird. Man könnte sich denken, daß auf dem gleichen Wege eine anderweitig nicht nachweisbare $\alpha$-Strahlung durch den Verlust an positiver Elektrizität nachgewiesen werden könnte. Diese Hoffnung erweist sich indessen als trügerisch. Es liegen theoretische Gründe vor, die mich vermuten ließen, daß die positive Ladung, welche das $\alpha$-Teilchen mit sich führt, nur eine zufällige Beigabe infolge der Bedingungen ist, unter denen wir es untersuchen, und daß das $\alpha$-Teilchen ursprünglich, wenn es von dem Atom ausgesendet wird, nicht geladen ist. Daß sich dies tatsächlich so verhält, habe ich nunmehr bewiesen, und, soweit wir dies zu übersehen vermögen, würde das $\alpha$-Teilchen überhaupt nie-

mals geladen werden, wenn seine Energie unterhalb der Grenze wäre, von welcher ab wir es nachweisen können.

Sofern also nicht vollständig neue Untersuchungsmethoden entdeckt werden, sehen wir uns bei der Suche nach direkten Beweisen für andere Entwickelungsvorgänge gezwungen, auf die rein materiellen Methoden, wie etwa auf den Gebrauch des Spektroskopes, zurückzugreifen. Dazu sind große Mengen Material erforderlich; dieses Material wird sich um so wahrscheinlicher umwandeln, je seltener es ist, ein Umstand, der die Untersuchung sehr kostspielig macht, und schließlich ist es keineswegs sicher, daß ein einzelnes Menschenleben, das dieser Untersuchung gewidmet wird, lang genug ist, um ein positives Ergebnis zu sichern. In diesem Zusammenhang ist die Anregung, welche unser Vorsitzender, Herr Griffiths, gegeben hat, überaus willkommen. Wenn wir selbst für jenen Zweck nicht lange genug leben, so ist es, wie er bemerkt hat, unsere Pflicht, unseren Nachfolgern Daten zu liefern, auf welche sie ihre Folgerungen aufbauen können.

Eine mögliche Untersuchung gemäß diesen Grundzügen, welche ich vor Jahresfrist begonnen, jedoch aus Mangel an Zeit und Material noch nicht sehr weit vorwärts gebracht habe, besteht in der Prüfung alter Münzen, Medaillen und Schmuckgegenstände, die unzweifelhaft antik sind, auf Spuren von okkludiertem Helium oder ähnlichen Gasen. Das Alter oder die Herstellung solcher Gegenstände kann oft durch den Sachverständigen genau festgestellt werden, und wir haben die leidliche Gewißheit, daß die Metalle bei der Anfertigung geschmolzen wurden und seither nicht wieder erhitzt worden sind. Wenn sich Helium oder ein anderes Gas finden würde, so könnte man, nach meinem Dafürhalten, zu einer bestimmten Vorstellung von der Größenordnung der Umwandlungsgeschwindigkeit, und damit zu einer Vorstufe für direktere Versuche gelangen. Dazu ist aber ziemlich viel Material erforderlich, das indessen nicht notwendig einen großen antiquarischen Wert zu besitzen braucht, solange nur sein Alter über jeden Verdacht erhaben ist. Ich habe mich vergeblich an das British Museum um Unterstützung gewendet, obwohl einzelne Beamte mich in entgegenkommendster Weise aus ihren eigenen Sammlungen unterstützt haben. Dieser Weg verspricht aber sicher hinreichenden Erfolg der Arbeit, um einen Versuch zur rechtfertigen, wenn sich die erforderliche Menge an Material bietet. Inzwischen habe ich mich damit beschäftigt, die kleinste mit Hilfe des Spektroskopes noch nachweisbare Menge Helium zu bestimmen, und ich finde, daß unter Verwendung einiger neuer Methoden $^1/_{2000}$ Kubikmillimeter mit Sicherheit nachgewiesen werden

kann. Das ist weitaus die kleinste Menge irgendeines Elementes, die mit Sicherheit spektroskopisch nachgewiesen worden ist.

Nehmen wir die möglichen Methoden nach der Reihenfolge ihrer Unmittelbarkeit und Zuverlässigkeit vor, so kommen wir zunächst zu der Methode, auf welche unser Herr Vorsitzender bereits angespielt hat, auf eine Methode, welche uns eine sichere Stütze für den Beweis geliefert hat, daß Radium aus Uranium erzeugt wird. Wenn sich zeigen läßt, daß zwei Elemente in allen Fällen in der Natur in konstantem gegenseitigen Mengenverhältnis miteinander auftreten, so ist das an sich der strengste indirekte Beweis dafür, daß eines die Mutter des anderen ist. Wenn das Mutterelement das die längste Lebensdauer besitzende Glied einer Reihe ist, so erreichen die relativen Mengen aller folgenden Glieder einer Zerfallsreihe, die mit dem Mutterelemente zugleich vorhanden sind, im Laufe der Zeit dann einen konstanten Gleichgewichtswert, wenn von jedem Element in jeder Zeiteinheit ebensoviel gebildet wird, wie wieder von ihm verschwindet. Die relativen Beträge jedes Gliedes sind, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, umgekehrt proportional den entsprechenden Umwandlungsgeschwindigkeiten und direkt proportional den durchschnittlichen Lebensdauern der einzelnen Glieder. So haben denn die Untersuchungen von Strutt und Boltwood den Beweis dafür geliefert, daß die Radiummenge in allen natürlichen Uranmineralien der Uraniummenge proportional ist. Dieses Verhältnis ist 1 : 2500000 und stellt das Verhältnis zwischen der Lebensdauer des Radiums und der des Uraniums dar.

Die Bedeutung dieses Ergebnisses liegt darin, daß es nicht auf radioaktive Umwandlungen beschränkt ist. Es ist eben eine einfache Deduktion und behält seine Gültigkeit in jeder Reihe aufeinander folgender Umwandlungen, wo die erste Umwandlung die langsamste ist und jedes Glied sich mit einer seiner Menge proportionalen Geschwindigkeit in das nächste verwandelt. Wenn die Umwandlung irgendeines Gliedes der Reihe schnell erfolgt, so ist die Menge, die sich im Gleichgewichtszustand ansammeln kann, klein, erfolgt die Umwandlung langsam, so wird die Menge groß sein. Daher ist Polonium, das sich aus Radium bildet, noch niemals in größeren Mengen als in Bruchteilen eines Milligrammes erhalten worden, obschon viele Tonnen Pechblende darauf hin verarbeitet worden sind. Polonium wandelt sich in 143 Tagen auf die Hälfte um das heißt mehr als tausendmal schneller als Radium. Daher ist denn auch seine Aktivität der Größenordnung nach tausendmal stärker, dementsprechend aber auch die in der Pechblende vorkommende

Menge der Größenordnung nach tausendmal kleiner, als die Aktivität, bezw. die Menge des Radiums.

Außer den erwähnten sind bisher keine weiteren Fälle für das gemeinsame Auftreten von zwei Elementen in konstantem Verhältnis in der Natur nachgewiesen worden. Wenn das aber einmal geschehen sollte, so würde damit, wie wir festgestellt haben, fast mit ausreichender Sicherheit der Beweis dafür erbracht sein, daß das seltenere dieser Elemente aus dem in größerer Menge vorkommenden gebildet würde, und sich seinerseits weiterhin in irgendwelchen anderen Bestandteil des natürlichen Minerals umwandelte.

Es erübrigt noch, die Grenzen dieser Überlegung anzudeuten. Wenn das Vaterelement nicht das beständigste in der Reihe ist, so kann kein Gleichgewichtszustand erreicht werden. Wenn beispielsweise Thorium aus Uranium erzeugt werden würde, so könnte zwischen Uranium und Thorium kein konstantes Mengenverhältnis herrschen, weil nämlich, nach einer neuen genauen Bestimmung von Bragg, die Umwandlung des Thoriums fünfmal langsamer vor sich geht als die des Uraniums. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß Thorium kein Glied der Reihe Uranium—Radium ist, denn es würde in diesem Falle keine Proportionalität zwischen dem Uranium und dem Radium herrschen, obwohl zwischen dem Thorium und dem Radium eine solche bestehen würde. Diese Beschränkung dient als Zeichen dafür, daß der Fall wahrscheinlich selten sein wird, falls, wie gewöhnlich angenommen wird, die Unbeständigkeit der radioaktiven Elemente auf irgendeine Weise mit ihrem hohen Atomgewicht in Verbindung steht.

Wir werden somit dazu geführt, eine konstante Vergesellschaftung in der Natur von einem konstanten Mengenverhältnis gesondert zu betrachten. Damit war uns, wie erinnerlich sein wird, der Hinweis dafür gegeben, Helium als ein Zerfallsprodukt des Radiums anzusehen.

Derartige Fälle sind in der Chemie verbreitet genug, doch können wir einstweilen wenig aus ihrer Kenntnis ableiten. Tantal und Niobium sind in der Natur zwei unzertrennliche Gefährten. Donald Murray hat in jüngster Zeit in dieser Hinsicht sein Augenmerk auf Silber und Blei gerichtet, und die einschlägigen Beispiele ließen sich vermehren. Wir tappen noch im Dunkeln betreffs der Frage, ob es irgendeinen dem Zerfall komplementären Vorgang gibt, bei welchem gleichzeitig die Elemente von schwererem Atomgewicht aufgebaut und ihre Menge konstant erhalten wird, und diese konstante Vergesellschaftung in der Natur könnte gerade so gut das Ergebnis einer gleichzeitigen Bildung beider Elemente sein wie das eines Aufbaues des einen aus dem andern.

Solange es noch an weiteren Beispielen fehlt, können wir auf diesem Gebiete keine sicheren Schlüsse ziehen.[1])

Ein etwas anderes Gesicht zeigt dieselbe Frage, wenn ein Element in der Natur mit annähernd konstanter Seltenheit auftritt, nachdem man andauernd und ausgiebig darnach gesucht hat. Ich habe die Aufmerksamkeit auf den Umstand gelenkt, daß die Münzmetalle, insbesondere Gold, Silber und Platin, notwendigerweise diese Bedingung mehr oder weniger erfüllen, ein Zeichen dafür, daß diese Metalle wahrscheinlich geeignete Gegenstände für eine direkte Forschung nach Beispielen für langsame Umwandlungen abgeben werden. Ich habe auf den Fall der Münzen hingewiesen, bei denen aus praktischen Gründen eine direkte Untersuchung wahrscheinlich eher einen Erfolg versprechen dürfte als in irgendeinem anderen Falle.

Soviel uns die Ökonomie lehrt, ist die Seltenheit des Goldes mehr eine Frage der Konzentration, ähnlich wie beim Radium. In geringen Mengen ist das Gold nämlich, eben wie das Radium, sehr weit verbreitet. Bedenkt man, daß im letzten Jahre 500 Tons Gold produziert worden sind, so kann man das Element kaum in irgendeiner Bedeutung des Wortes als selten bezeichnen. Es besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft, immer dann gefunden zu werden, wenn die Nachfrage darnach steigt, und der providentielle Charakter dieses Verhaltens läßt mich vermuten, daß dabei eine Gesetzmäßigkeit in Frage kommt ähnlich der, welche die Seltenheit des Radiums regelt. Falls diese Vermutung sich als wohlbegründet erweisen sollte, so würde die Theorie der Währung auf einen Zweig der Physik zurückgeführt werden. Wir können uns bereits denken, daß ein mehr wissenschaftliches Währungssystem ersonnen würde als das derzeitige, welches im Jahre 1904 der Welt fünfzig bis hundert Millionen Pfund Goldeswert gekostet hat, eine Summe, die in unfruchtbaren Bestrebungen zur Erhaltung der Gold- und Silberwährung weggeworfen worden ist.

Soweit haben wir nun die Forschungswege betrachtet, welche wir als passive bezeichnen können, bei denen wir das Auftreten spontaner Entwickelungsvorgänge annehmen. Es besteht nicht das geringste An-

1) Die beachtenswerten Versuchsergebnisse des Herrn Strutt haben gezeigt, daß die in den Gesteinen der Erdrinde vorhandene Radiummenge so groß ist, daß eine nur wenige englische Meilen starke Rinde aus diesen Gesteinen den Wärmeverlust ersetzen und die Erde auf konstanter Temperatur erhalten würde. Nach der Ansicht des Verfassers scheinen diese Ergebnisse einen ersten experimentell gewonnenen Hinweis darauf zu enthalten, daß wirklich ein Vorgang stattfindet, bei welchem unter Verbrauch von notwendigerweise ungeheuren Energiemengen Atome aufgebaut werden.

zeichen dafür, daß irgendeiner der bekannten Vorgänge irgendwie künstlich beeinflußt werden könnte. Wenn eine solche Beeinflussung möglich wäre, so würde sie gleichbedeutend sein mit einer künstlichen Umwandlung. Wir wissen aber wenigstens, auf welchen Wegen selbst dieses höherstrebende Unternehmen eine Aussicht auf Erfolg haben könnte. Die zu untersuchende Stoffmenge müßte so winzig wie möglich und die darauf wirkende Energie so gewaltig wie möglich sein. Diese Bedingungen sind in dem Gasrückstande verwirklicht, der in einer Röntgenröhre zurückbleibt, durch welche große Mengen elektrischer Energie von großer Intensität hindurchgegangen sind. Man hat bereits seit langer Zeit den Gedanken gefaßt, daß möglicherweise das Verschwinden des Gases in diesen Röhren bei längerem Gebrauch, welches die den Röntgentechnikern gar wohlbekannte allmähliche Verbesserung des Vakuums zur Folge hat, daß dieses Verschwinden herrühren dürfte von einer wirklichen Umwandlung oder Auflösung des Gases unter der Einwirkung der kräftigen Behandlung, welcher es ausgesetzt ist. Indessen sind, soweit mir bekannt, noch keine Versuche in dieser Richtung veröffentlicht worden, und der ganze Gegenstand ist bisher noch nicht über das Stadium der Spekulation hinausgekommen.

Es erübrigt noch, zu sehen, ob die hier skizzierten Richtlinien für die Forschung Früchte tragen werden. Mit dem Problem der künstlichen Umwandlung ist das der schließlichen Nutzbarmachung der inneren Energie der Elemente eng verkettet, ein Problem, dessen Lösung unser Schicksal anders gestalten würde. Die Bedeutung des Problems kann nicht in Frage gestellt werden, seine Größe aber spiegelt sich in den Schwierigkeiten wider, welche seiner Durchforschung entgegenstehen. Wenn wir die Naturerscheinungen beherrschen wollen, so müssen wir zuerst lernen, sie nachzuahmen, und das wird erst dann möglich sein, wenn wir eine eingehende Kenntnis der ihnen zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten erlangt haben werden. Es kann wohl sein, daß die Lebensdauer eines einzelnen Menschen und die begrenzten Hilfsmittel, welche ihm zu Gebote stehen, durch einen organisierten Angriff seitens zweckmäßig ausgerüsteter Institute ersetzt werden müssen, bei welchem eine ununterbrochene und dauernde Verfolgung des Zieles gesichert und Versuche in großem Maßstabe ausgeführt werden können.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

# Über die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs im elektrischen Lichtbogen.[1])

Von **Kr. Birkeland.**

Im Mai vorigen Jahres ist zu Notodden in Norwegen eine Fabrik errichtet worden, welche die Herstellung von Calciumnitrat aus Luft und Kalkstein mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens betreibt.

Dank den rapiden Fortschritten der Elektrotechnik ist es also bereits gelungen, aus der berühmten alten Entdeckung, daß sich Stickstoff und Sauerstoff in einem elektrischen Funken chemisch verbinden, ein technisches Verfahren zur Herstellung von Salpeter zu entwickeln.

Das Nitratproblem hat bekanntlich innerhalb eines kurzen Zeitraumes eine sehr bedeutende Stellung unter den Problemen der Technik gewonnen, und zwar infolge des ungeheuren Verbrauches an Chilesalpeter.

Während der letztverflossenen zwanzig Jahre ist aus Chile mehr als viermal so viel Salpeter ausgeführt worden wie während des voraufgegangenen Zeitraumes von zwanzig Jahren. Dabei scheint der Bedarf der Welt noch im Steigen begriffen zu sein, und zwar in den letzten zehn Jahren durchschnittlich jährlich um ungefähr 4 vom Hundert.

Gegenwärtig werden jährlich etwa 1,5 Millionen Tons[2]) aus Chile ausgeführt. Die Sachverständigen erklären nun aber, daß bei einer derartigen Ausfuhr die chilenischen Minen spätestens um das Jahr 1940 erschöpft sein werden.

---

1) Nach einem in der Faraday Society am Montag, 2. Juli 1906, gehaltenen Vortrage.

2) Anmerkung des Übersetzers: Da in den folgenden statistischen Angaben nur runde Zahlen mitgeteilt werden, habe ich es vorgezogen, die englischen Maße beizubehalten. Für das Verständnis dieser — durch den Druck hervorgehobenen — Einheiten mögen folgende Angaben dienen:

1 *Ton* = 20 *Centweights* = 20 . 4 *Quarters* = 20 . 4 . 28 *lbs (pounds)* = 20 . 4 . 28 . $0{,}453_6$ kg = 1016 kg.

1 *Metric Quintal* = 100 lbs = 100 . $0{,}453_6$ kg = 45,36 kg.

(1 *Pound* = 0,45359 kg.)

1 *Yard* = 0,91 m.

1 *Acre* = 4840 □ *Yards* = 4840 . 0,836 m² = 4046,24 m².

1 *Imperial Quarter* = 8 *Bushels* = 8 . 8 *Gallons* = 8 . 8 . 8 *Pints* = 8 . 8 . 8 . 0,568 l = 290,81 l.

(1 *Bushel* = 36,35 l.)

M. I.

Im Jahre 1898 hat Sir William Crookes in einer Rede, die er als Vorsitzender der British Association hielt, die Aufmerksamkeit der ganzen zivilisierten Welt auf die Frage der Beschaffung von Lebensmitteln gelenkt. Es klang ein Warnungsruf aus seiner Feststellung, daß die Bevölkerung der Erde so schnell zunimmt, daß die Ausbeute an Weizen in kurzer Zeit zu ihrer Ernährung nicht mehr genügen wird. Er bereitete uns dann weiterhin darauf vor, daß die Zeit nahe sei, wo der in der Welt vorhandene Vorrat an gebundenem Stickstoff, diesem vorzüglichen Dungmittel für Weizen, dessen Verbrauch fortdauernd steigt, erschöpft sein wird.

Ich gebe hier einige seiner statistischen Mitteilungen wieder[1]):

„Das Landgebiet, welches gegenwärtig dem Weizenbau dient, beläuft sich auf ungefähr 163 000 000 *Acres*. Nimmt man als durchschnittlichen Ertrag 12,7 *Bushels* für ein *Acre* an, so gibt das 2 070 000 000 *Bushels*. Nach dreißig Jahren wird aber der Bedarf 3 260 000 000 *Bushels* betragen, und es wird schwer fallen, die für die Erzeugung des erforderlichen Mehrertrages notwendigen Ländereien zu finden. Durch Steigerung des Ertrages von 12,7 auf 20 *Bushels* für das Acre würden wir bei dem derzeitigen Bestand an Ländereien eine Ernte vom erforderlichen Betrage gewährleisten. Nun ist eine Steigerung der Ertragfähigkeit von 12,7 auf 20 *Bushels* für das *Acre* nur mäßig, und zweifellos wird man durch Behandlung des Bodens mit Natriumnitrat diese Steigerung und noch eine größere erreichen können.

Sir John Lawes und Sir Henry Gilbert haben auf ihrem Versuchsfeld zu Rothamsted die Wirkung von Natriumnitrat auf die Verbesserung des Weizenertrages praktisch studiert. Auf diesem Felde wurde dreizehn Jahre hintereinander ohne Düngung Weizen gesäet. Der durchschnittliche Ertrag war 11,9 *Bushels* für das *Acre*. Während der folgenden dreizehn Jahre wurde Weizen ausgesäet und der Acker mit 5 *Centweights* Natriumnitrat auf das *Acre* bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer mineralischer Bestandteile gedüngt. Während dieser Jahre war der durchschnittliche Ertrag 36,4 *Bushels* vom *Acre*: das entspricht einer Zunahme um 24,5 *Bushels*.

Legt man diese Verhältnisse zugrunde, so müßte man, um die Weizenernte um 7,3 *Bushels* für das *Acre* zu steigern, jedem *Acre* auf der Welt jährlich ungefähr 1,5 *Centweight* Natriumnitrat zuführen. Um den Ernteertrag von den 163 000 000 *Acres* der Erde von dem gegenwärtigen Stand von 2 070 000 000 *Bushels* auf den erforderlichen

1) Nature, **58**, 1898, No. 1506.

von 3260000000 *Bushels* zu erhöhen, wird man 12000000 *Tons* in verschiedenen Mengen über die dem Weizenbau dienenden Ländereien der Welt verteilen müssen.

Schätzen wir die Menge des Nitrates, die aus weniger gehaltreichem Material gewonnen wird, reichlich, und nehmen wir an, daß sie der aus gehaltreicherem Material gewonnenen gleichkomme, so dürfte unter Zugrundelegung eines jährlichen Verbrauches von einer Million *Tons*, der Vorrat vielleicht für fünfzig Jahre vorhalten. Legen wir aber der Rechnung den Verbrauch zugrunde, der notwendig sein würde, um den Weizenertrag der Erde auf die nach dreißig Jahren erforderliche Höhe zu bringen, so wird der Vorrat nicht länger als für vier Jahre ausreichen.“

Im Zusammenhang mit diesen Angaben von Crookes ist es interessant, zu hören, was Herr Grandeau[1]) nach einem kürzlich erschienenen Aufsatze auf Grund französischen statistischen Materials ermittelt hat.[2])

Die Ernte auf den angebauten Ländereien Frankreichs entzieht dem Boden jährlich — in runden Zahlen — 600000 *Tons* Stickstoff. Es ist erwiesen, daß der wieder in Stalldung übergeführte Stickstoff, angenommen selbst, er würde durchweg wieder auf die Felder gebracht, was nicht der Fall ist, es ist erwiesen, sage ich, daß dieser Stickstoff nicht mehr als 327 000 *Tons* ergeben würde.

Nun verbraucht Frankreich jährlich nur 230000 *Tons* Chilesalpeter, eine Menge, die 31200 *Tons* Stickstoff darstellt, während der Fehlbetrag sich auf 273000 *Tons* beläuft. Die eingeführte Menge beträgt also nur 11 vom Hundert des durch die Ernte bedingten Fehlbetrages.

Der Chilesalpeter ist ein Dungmittel ersten Ranges. Hundert Kilogramm Salpeter ergeben im Durchschnitt folgenden Mehrertrag an Produkten:

bei Getreidearten 300 bis 400 Kilogramm Korn und eine entsprechende Menge Stroh,

bei Kartoffeln 35 Kilogramm,

bei Rüben 55 Kilogramm,

bei Wurzeln und türkischem Weizen 45 bis 55 Kilogramm.

Durch die oben wiedergegebenen Bemerkungen wird jedem die große Bedeutung des Stickstoffproblems klar werden. Heute nun, da

---

1) L. Grandeau, La production électrique de l'acide nitrique avec les éléments de l'air. Paris, 1906.

2) E. Tisserand, Etude sur l'économie rurale de la France. Statistique décennale de 1882.

dieses Problem, wie ich gleich zeigen werde, gelöst ist, und da die Atmosphäre selbst uns das Rohmaterial frei liefert, so daß wir aus der über jeder *englischen Quadratmeile* der Erdoberfläche vorhandenen Luftmenge mehr Salpeter machen können, als in ganz Chile zu finden ist; heute haben wir keinen Grund mehr, „die bevorstehende Erschöpfung des in der Welt vorhandenen Vorrats an gebundenem Stickstoff" zu befürchten.

Ebensowenig haben wir irgendwie Grund zu der Befürchtung, daß uns die Luft für diesen Zweck nicht unentgeltlich dargeboten werden wird. Haben doch Landleute aus einigen der schönsten Teile Norwegens an mich geschrieben und angefragt, ob ich nicht die Luft aus ihrem Gebiete benutzen wolle, die, wie sie sagen, „von so besonders feiner Qualität" ist.

Das Stickstoffproblem ist auf zweierlei Weise gelöst worden.

Herr Professor Frank in Berlin ging in Gemeinschaft mit Herrn Caro von der mehreren Metallen eigentümlichen Fähigkeit aus, den Stickstoff unmittelbar zu binden. So gelangte er zur Auffindung seines schönen Verfahrens, nämlich zu der Einführung von Calciumkarbid als Absorptionsmittel für reinen Stickstoff.

Die Karbide der Erdalkalimetalle absorbieren bei Rotglut den ihnen zugeführten Stickstoff und werden dabei in metallische Cyanamidsalze übergeführt. Diese Salze sind vielerlei chemischer Veränderungen fähig. Beispielsweise zersetzen sie sich nach kurzem Aufenthalt im Erdboden und bilden Ammoniak. Calciumcyanamid kann deshalb direkt als Dünger verwendet werden; es wird zu diesem Zwecke von der Cyanidgesellschaft in Berlin hergestellt und unter dem Namen Kalkstickstoff (lime-nitrogen) auf den Markt gebracht.

Das andere Verfahren, durch welches man den Stickstoff der Atmosphäre sehr einfach und mit großem Vorteil binden kann, ist das der Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Lichtbogen.

Nach diesem Verfahren ist eine große Anzahl von Gelehrten und Erfindern vorgegangen, deren Bestrebungen hauptsächlich darauf gerichtet gewesen sind, eine beständige und praktische Form des elektrischen Lichtbogens zu entdecken, die als Flamme zur Oxydation des Stickstoffs dienen könnte. Eine derartige Flamme, die mit einer Stärke bis zu 1000 Kilowatt brennt und alle hinsichtlich der Zuverlässigkeit für die Herstellung im großen Maße zu stellenden Anforderungen erfüllt, eine solche Flamme ist zum ersten Male in dem „Birkeland-Eyde-Prozeß" zur Verwendung gelangt. Dieses Verfahren wird jetzt in der Salpeterfabrik zu Notodden angewendet und soll auch in dem neuen

Svaelgfos-Notodden-Werk mit ungefähr 30000 HP angewendet werden, welches im Laufe des nächsten Jahres fertiggestellt sein soll.

Der Zweck dieser Mitteilung, welche ich, einer Einladung Ihres Vorstandes folgend, der Gesellschaft hier vorzulegen die Ehre habe, ist der, einen Überblick über die in jüngster Zeit hinsichtlich der Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs gemachten Fortschritte zu geben, und die Möglickeiten für eine zukünftige Entwickelung darzulegen, wobei naturgemäß der bereits erwähnte Birkeland-Eyde-Prozeß besondere Berücksichtigung finden wird.

### Elektrische Flammen zur Stickstoffoxydation.

Im Jahre 1892 zeigte Crookes in einer Sitzung der Royal Society einen Versuch über die „brennende Stickstoffflamme". Bei diesem Versuche ließ er einen starken Induktionsstrom zwischen zwei Elektroden übergehen; dabei brannte die Luft mit einer Flamme, die salpetrige Säure und Salpetersäure ergab.

Schon vor ihm haben, wie Ihnen bekannt ist, Priestley und Cavendish um das Jahr 1780 atmosphärischen Stickstoff in kleinen Mengen auf elektrischem Wege oxydiert[1]), und im Jahre 1880 erzeugten und studierten Spottiswoode und Dewar elektrische Flammen in Luft.

Im Jahre 1897 veröffentlichte Lord Rayleigh seine „Observations on the Oxydation of Nitrogen Gas".[2]) Diese Beobachtungen wurden

1) In der Vorrede zu seiner „History of Electricity", 4. Aufl., 1775, 24, sagt Priestley: „Weiter wird der Leser in meinen „Observations on Different Kinds of Air" finden, daß ich bewiesen habe, daß die elektrische Materie Phlogiston ist oder Phlogiston enthält. Das habe ich dadurch bewiesen, daß ich gezeigt habe, daß sie auf alle Arten Luft in derselben Weise einwirkt wie Phlogiston. Besonders vermindert sie gewöhnliche Luft um ein Viertel und macht sie schädlich, so daß sie mit nitroser Luft nicht aufbraust." In der Ausgabe seiner „Observations on Different Kinds of Air" von 1790 beschreibt Priestley wieder die Wirkung des elektrischen Funkens auf Luft. Hier sagt er (II, 250): „Aber Herr Cavendish hat bewiesen, daß bei diesem Vorgang durch eine Verbindung zwischen dephlogistizierter und phlogistizierter Luft in gewöhnlicher Luft salpetrige Säure gebildet worden ist."

Cavendish sagt in seiner Denkschrift „Experiments on Air" (Phil. Trans. 75, 1785): „Wenn ich den elektrischen Funken durch gewöhnliche Luft gehen ließ, die zwischen kurzen Säulen von Lackmuslösung eingeschlossen war, so nahm die Lösung eine rote Färbung an, und die Luftmenge wurde vermindert, gerade wie dies Dr. Priestley beobachtet hat".

2) Journ. Chem. Soc. 71, 1897.

im Verlaufe der berühmten Untersuchungen gemacht, die ihn im Verein mit Sir William Ramsay zur Entdeckung des Argons führten. Er ließ in einem Glasgefäß von fünfzig Liter Inhalt einen elektrischen Flammenbogen von reichlich 1 HP brennen. Mit diesem Apparate gelang es ihm, stündlich etwa 20 Liter eines Gasgemisches aus ungefähr 11 Teilen Sauerstoff auf 9 Teile Luft zu absorbieren. Das geschah durch Absorption der gebildeten Stickstoffoxyde, und zwar dadurch, daß er auf den oberen Teil des Gefäßes, das den Flammenbogen enthielt, einen Strahl von Natronlauge spielen ließ, der dem doppelten Zweck diente, das Gefäß kühl zu erhalten und den von dem Bogen gebildeten Gasen eine große Absorptionsfläche darzubieten. Aus den von ihm gefundenen Zahlenwerten ergibt sich, daß zur Bildung von 50 Gramm Salpetersäure eine Kilowattstunde erforderlich sein würde.

In dieser Arbeit von Lord Rayleigh wurde zum ersten Male der elektrischen Schwierigkeiten Erwähnung getan, denen man bei der Erzeugung eines stetigen Hochspannungsflammenbogens zur Stickstoffoxydation begegnet. Die elektrischen Verhältnisse im Flammenbogen sind unbeständig; man ist genötigt, hohen Ballastwiderstand einzuschalten und dadurch den Reduktionsfaktor der elektrischen Anlage sehr ungünstig zu gestalten.

Der Umformer, dessen sich Rayleigh bei seinen Versuchen bediente, hatte bei offenem Sekundärkreis eine Spannung von nahezu 8000 Volt, doch fiel diese auf 2000 Volt oder noch weniger herab, wenn die Entladung im Gange war.

Der Grund dafür, daß man nicht direkt eine gegebene konstante Spannung anwenden kann, ist wahrscheinlich in dem Umstand zu suchen, daß die elektrische Leitfähigkeit der erhitzten Luft mit der Temperatur schnell steigt.

Die Verhältnisse, die ich hier berührt habe, sind von so wesentlicher Bedeutung für die Produktion im großen Maßstabe, daß bei dem Flammenbogen zur Oxydation des Stickstoffs die Bedingung, stetig zu brennen, im Verein mit einem guten Reduktionsfaktor, daß diese Bedingung an Bedeutung nur der einen nachsteht, eine möglichst große Ausbeute zu geben.

Wenn sich sein Apparat auch kaum für den Gebrauch in der Technik umgestalten läßt, so war doch Rayleigh jedenfalls der erste, der zeigte, daß es wohl möglich sei, mittels elektrischer Flammenbögen Stickstoff in einer im Verhältnis zu der aufgewendeten elektrischen Energie ökonomischen Weise zu binden. Die Lösung des Problems der Herstellung von assimilationsfähigem Stickstoff, beispielsweise von

Salpeter, aus der Luft, folgte nach seinen Versuchen sozusagen nach dem natürlichen Verlauf der Dinge.

In der Tat wurde zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts eine ganze Reihe von Versuchen angestellt. Diese Tatsache kam zum Ausdruck teils in wissenschaftlichen Bemühungen, die Bedingungen für die Erreichung einer möglichst günstigen Ausbeute festzustellen, teils in Patentansprüchen auf Verfahren, und teils in direkten Unternehmungen zur synthetischen Herstellung von Salpeter aus Luft im großen.

Von solchen Versuchen seien erwähnt die von Naville und Guye[1]) in Genf, von Dougall und Howles[2]) in Manchester, von Kowalski und Moscicki[3]) in Freiburg, von Bradley und Lovejoy[4]) in den Vereinigten Staaten, und von Muthmann und Hofer[5]) in München.

Diese Versuche, welche bereits bekannt sind, und die ich, im Hinblick auf den Zweck meiner Mitteilung, hier nicht im einzelnen behandeln will, waren nicht eben ermutigend, was die Frage der Möglichkeit einer technischen Ausgestaltung des Stickstoffproblems anlangt.

Von den oben genannten Forschern haben hauptsächlich Bradley und Lovejoy sowie Kowalski und Moscicki neue, für die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs geeignete Formen des elektrischen Flammenbogens eingeführt.

Die Erstgenannten verwendeten einen Gleichstrom von 10000 Volt Spannung. Wegen der Schwierigkeit, bei derartig hohen Spannungen die Entladungen dauernd und stetig zu unterhalten, verwendeten sie einen langsam rotierenden Halter mit herausragenden Elektroden, die, wenn sie sich im Laufe ihrer Umdrehung anderen vorspringenden Platinstäben näherten, Entladungen hervorbrachten, die augenblicklich wieder unterbrochen wurden.

Der Grundgedanke, der durch alle ihre Versuche geht, ist die Notwendigkeit, elektrische Lichtbögen von möglichst großer Länge und möglichst kleinem Querschnitt zu erhalten, damit ein möglichst großes Luftvolumen mit der Oberfläche des Bogens in Berührung gebracht werden kann. Bradley und Lovejoy zerlegten daher einen Bogen von großer Energie in eine Reihe von unzähligen kleinen Bögen; auf diese Weise verwendeten sie bis zu 414000 Bögen in der Minute in einer Anordnung mit nur wenigen Kilowatt. Es ist leicht ersichtlich, daß

---

1) D. R. P. No. 88320, 1895.
2) Manchester Memoires **44**, 1900.
3) Société Internationale des Electriciens (2) **3**, 1904.
4) Electrochem. Industry **1**, 1903.
5) Chem. Ber. **36**, 1903.

eine derartige Methode von beträchtlichen technischen Schwierigkeiten begleitet sein mußte, und es erwies sich denn auch bald, daß ihr Verfahren keinen kommerziellen Erfolg bedeutete, obschon sie eine beträchtliche Ausbeute an Salpetersäure auf das Kilowatt-Jahr erhielten.

Von den Vorzügen und Mängeln der Bogenanordnung von Bradley und Lovejoy für die Zwecke der Stickstoffoxydation seien die folgenden erwähnt:

Gewiß ist es vernünftig, die mit den unbeständigen elektrischen Verhältnissen in einem kräftigen Bogen verbundenen Schwierigkeiten dadurch zu vermeiden, daß man die elektrische Energie auf eine große Anzahl veränderlicher Bögen von kurzer Dauer verteilt. Im Durchschnitt kann man die in den Bögen verbrauchte Energie ziemlich konstant halten, ohne genötigt zu sein, einen großen induktiven Widerstand zu verwenden. Wenn aber die Forscher aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen den Schluß gezogen haben, daß es der Ausbeute wegen notwendig sei, die elektrische Energie über eine Menge äußerst kleiner Bögen zu verteilen, so sind sie sicherlich zu einer falschen Folgerung gelangt.

Was nun das Verfahren von Kowalski und Moscicki angeht, so haben diese Herren die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute an $NO$ mit einer großen Periodenzahl besser ist als mit der bei den gewöhnlichen Wechselstrommaschinen üblichen Periodenzahl. Sie oxydierten demgemäß Stickstoff in Hochspannungsflammenbögen, die sie mit Wechselströmen von bis zu 50000 Volt und von 6000 bis 10000 Perioden in der Sekunde betrieben.

Die Steigerung der Ausbeute durch höhere Frequenz des Stromes, wie sie von Kowalski und Moscicki festgestellt worden ist, tritt nicht bei allen Formen des elektrischen Stickstoffflammenbogens auf. Verfasser hat nämlich vergleichende Versuche mit Maschinen von 50 und von 100 Perioden in der Sekunde angestellt; dabei ist er nicht imstande gewesen, mit Flammenbögen von der Art, wie sie im Birkeland-Eyde-Verfahren angewendet werden, irgendeinen Unterschied in der Ausbeute zu entdecken.

Die Herren Kowalski und Moscicki setzen ihre Versuche mit dieser Methode noch fort, wobei sie die Schwierigkeiten zu überwinden haben, die mit der Verwendung so hoher Spannungen verknüpft sind. Man kann aber gegenwärtig nicht sagen, daß ihre Flammenbögen das erste oben als notwendig genannte Erfordernis erfüllen, nämlich das, die günstigste Ausbeute zu geben.

Wir wollen jetzt zu der besonderen Form des Hochspannungsflammenbogens übergehen, die das Hauptelement in dem Verfahren von Birkeland und Eyde zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffes darstellt, wie es in den Nitratfabriken zu Notodden zur Anwendung gelangt.

Dieser, in der Technik noch nie angewendete Flammenbogen hat sich bereits als ein mächtiges technisches Hilfsmittel für die Erzeugung verschiedener chemischer Reaktionen erwiesen und verdient deshalb eine ausführliche Beschreibung.

Bringt man zwei zugespitzte Kupferelektroden, die mit einer Hochspannungswechselstrommaschine verbunden sind, äquatorial so zwischen die Pole eines kräftigen Magneten, daß die Enden der Elektroden

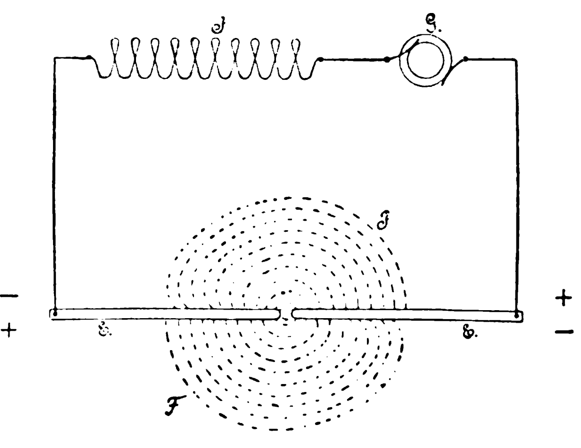



Fig. 1.

sich in der Mitte des Magnetfeldes befinden, so entsteht ein scheibenförmiger elektrischer Flammenbogen von der in Figur 1 schematisch dargestellten Form.

Die benutzte Arbeitsspannung beträgt 5000 Volt; der Strom ist ein Wechselstrom von 50 Perioden in der Sekunde; die Enden der Elektroden befinden sich in einem festen gegenseitigen Abstande von ungefähr 8 Millimetern. Selbst bei Flammenbögen von 750 Kilowatt mit 5000 Volt kann man dieselbe Art Elektroden benutzen, und auch dann beträgt der Abstand zwischen den Enden der Elektroden nicht mehr als etwa 1 cm. Durch Kühlung der Elektroden mit Wasser werden ungefähr 7,5 vom Hundert der zwischen den Elektroden übergehenden Energie von dem Wasser als Wärme fortgeleitet.

Die Bildung dieser scheibenförmigen Flammenbögen läßt sich folgendermaßen erklären: An den Endpunkten der nahe beieinander stehenden Elektroden entsteht ein kurzer Bogen und bildet so einen leicht beweglichen und biegsamen Stromleiter in einem starken und ausgedehnten Magnetfelde; die Feldstärke beträgt nämlich in der Mitte 4000 bis 5000 Kraftlinien im Quadratzentimeter. Der Bogen, der sich so bildet, bewegt sich dann in einer auf den Kraftlinien senkrecht stehenden Richtung, und zwar anfänglich mit einer ungeheuren Geschwindigkeit, die dann nach und nach abnimmt. Dabei entfernen sich die Enden des Bogens von den Enden der Elektroden. Während nun die Länge des Bogens zunimmt, nimmt sein elektrischer Widerstand gleichfalls zu, und infolgedessen wird die Spannung gesteigert, bis sie hoch genug wird, um einen neuen Bogen an den Spitzen der Elektroden zu erzeugen. Der Widerstand dieses kurzen Bogens ist nun sehr klein, und infolgedessen fällt die Spannung plötzlich ab, was zur Folge hat, daß der äußere lange Bogen erlischt. Es wird angenommen, daß während dieses Vorganges die Stromstärke durch einen mit dem Flammenbogen in Reihe geschalteten induktiven Widerstand reguliert wird.

Bei einem Wechselstrom (s. Fig. 1) verlaufen alle Bögen mit positiver Stromrichtung in einem Sinne, während alle Bögen mit negativer Stromrichtung im entgegengesetzten Sinne verlaufen, vorausgesetzt, daß die Magnetisierung durch Gleichstrom erfolgt. Auf diese Weise bietet sich dem Auge eine vollständige leuchtende kreisrunde Scheibe dar.

Der Flammenbogen erstreckt sich längs der positiven Elektrode weiter als längs der negativen.

Die Endpunkte eines Bogens können zuweilen als glühende Flecken auf der Elektrodenoberfläche erscheinen. Die Lichtflecken auf der positiven Elektrode sind klein und liegen außerordentlich nahe beieinander, während die an der negativen Elektrode größer sind und größeren Abstand voneinander haben. Der Grund für die Erscheinung dieser Lichtflecken ist der, daß sich die Bögen sozusagen mit den Elektroden verschmelzen oder verschweißen, so daß die magnetische Kraft die Bogenenden nur in kleinen Sprüngen längs der Elektroden bewegen kann. Es erhellt aus der Krümmung der Bögen, daß sie an der negativen Elektrode fester haften als an der positiven. Daher dehnt sich denn auch der Flammenbogen längs der positiven Elektrode weiter aus als längs der negativen.

Wenn der Flammenbogen brennt, so verursacht er ein lautes Geräusch, aus dem allein man eine Schätzung von der Anzahl der Bögen

gewinnen kann, die sich in jeder Sekunde in der Flamme bilden. Will man diesen Punkt eingehender untersuchen, so kann man das mit Hilfe eines Oszillographen, mittels dessen man mit Leichtigkeit die Kurven für die Elektrodenspannung und für den Stromverlauf aufzeichnen kann.

Figur 2 gibt die Kurven für die Elektrodenspannung wieder. Ist der Kreisflammenbogen in Tätigkeit, so erhält man die gezackte

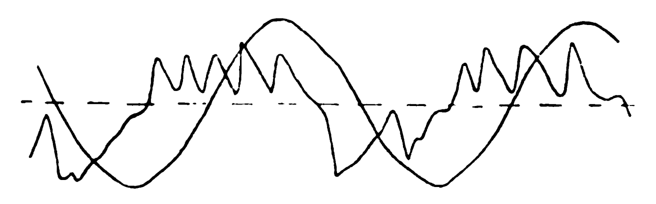


Fig. 2.

Linie, während die verhältnismäßig regelmäßige Sinuslinie den Verlauf der Spannung für den Fall zeigt, daß die Elektroden so weit auseinander geschraubt worden sind, daß der Flammenbogen ausgelöscht wird.

Wie man sieht, bilden sich hier bei jedem Stromwechsel mehrere Bögen in der Flamme aus, folglich also, da der verwendete Wechselstrom 50 Perioden in der Sekunde hat, mehrere Hundert Bögen in der Sekunde. Das ist der Fall, wenn die Magnetisierung zu stark oder die Entfernung zwischen den Elektroden zu klein ist. In der Regel bildet sich nämlich bei großer und stetig brennender Flamme bei jedem Stromwechsel nur ein einziger Bogen, wie dies in Figur 3 dargestellt wird.

Hier ist die Linie mit den scharfen Spitzen die Kurve für die Spannung, die andere die für den Strom. Leider sind diese Kurven nicht zur gleichen Zeit, sondern nacheinander aufgenommen worden, weil der benutzte Oszillograph kein doppelt zeichnender war. Er soll indessen demnächst umgeändert werden, so daß man gleich-

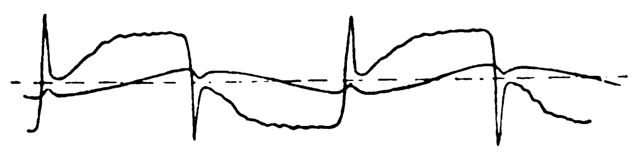


Fig. 3.

zeitig die Kurven für die Spannung und für den Strom aufnehmen kann. Dann sollen sorgfältige Untersuchungen ausgeführt werden, um über verschiedene theoretisch interessante Fragen Licht zu verbreiten. Übrigens zeigen die bereits aufgenommenen Kurven für den Strom und für die Spannung, daß sich die elektrischen Verhältnisse im Flammenbogen mit den gegenseitigen Verhältnissen zwischen dem Arbeitsstrom und dem Magnetfelde sehr beträchtlich ändern können.

Bevor wir zur Betrachtung der für die Salpetergewinnung getroffenen technischen Einrichtungen übergehen, wollen wir noch in Kürze einer jüngst patentierten Anordnung für einen elektrischen Lichtbogen zur Stickstoffoxydation Erwähnung tun.[1]) Das Patent ist von der Firma „Badische Anilin- und Sodafabrik" erworben worden, an deren Spitze Männer stehen, die Experimentatoren allerersten Ranges sind. Leider haben wir vor wenigen Wochen die traurige Nachricht vom Tode eines dieser Männer, des hochbedeutenden Herrn Dr. Rudolf Knietsch, erhalten.

Der in Rede stehende Flammenbogen ist ein einziger Bogen, der in einer langen senkrechten Röhre, durch welche Luft geblasen wird, zu einer Länge von mehreren Metern ausgedehnt wird, während ihm gleichzeitig eine gewisse drehende Bewegung erteilt wird. Über die Versuche, welche die Patentinhaber mit diesem hochinteressanten Flammenbogen angestellt haben, ist wenig bekannt, so daß es verfrüht wäre, über ihr Verfahren irgendeine Ansicht zu äußern. Wir haben selbstverständlich in unserer Versuchsabteilung zu Arendal mit dieser Anordnung Versuche in großem Maßstabe angestellt, um das Verfahren mit unserem eigenen zu vergleichen; aber naturgemäß sind wir nicht berechtigt, über diesen Punkt irgend etwas verlauten zu lassen.

## Elektrotechnische Verfahren zur Herstellung von Salpeter.

Die ersten, die den Versuch einer Herstellung von Salpetersäure aus der Luft im großen Maßstabe unternahmen, waren, wie wir wissen, die Herren Bradley und Lovejoy. Sie gründeten zu diesem Zwecke eine Gesellschaft mit beträchtlichem Kapital unter dem Namen „The Atmospheric Products Company" und bauten eine kleine Versuchsfabrik am Niagarafall. Die dort benutzte elektrische Einrichtung ist bereits kurz beschrieben worden; sie war ziemlich kompliziert und nicht genügend beständig, so daß die auf ein Kilowatt entfallenden

1) Französisches Patent No. 357358.

Kosten sowohl der Einrichtung als auch der Unterhaltung unverhältnismäßig zu groß waren. Die großen Erwartungen, welche dieses amerikanische Unternehmen eine Zeitlang erweckt hatte, machten der Enttäuschung Platz, als die Gesellschaft im Sommer 1904 den Betrieb einstellte.

Ebensowenig scheinen die Herren Kowalski und Moscicki, bis heute wenigstens, einen vollen Erfolg erzielt zu haben. Ihre oben erwähnte elektrische Anordnung mit Wechselströmen von einer Spannung bis zu 50000 Volt ist jedoch in einigen Versuchswerken in Freiburg zur Anwendung gelangt.

Während sonach die vor 1903 unternommenen Versuche zu keinem Verfahren zur Herstellung von Salpeter im Großbetriebe zu führen vermocht hatten, das geeignet gewesen wäre, im praktischen Leben als kommerzielles Verfahren eine Rolle zu spielen, waren Eyde und der Verfasser in Gemeinschaft mit der Norwegischen Stickstoffgesellschaft im Jahre 1904 in der Lage, Ergebnisse aufzuweisen, welche den hinzugezogenen Sachverständigen sofort die Überzeugung beibrachten, daß das Salpeterproblem nunmehr in befriedigender Weise gelöst sei. Gelang es uns doch, mit Hilfe einer einfachen und leicht zu regulierenden Einrichtung, mit einer so großen Energiemenge zu arbeiten, daß zum ersten Male die gewonnene Menge Salpetersäure groß genug war, um eine direkte Übertragung der Ergebnisse und Berechnungen auf industrielle Unternehmungen zu rechtfertigen.

Der oben erwähnte scheibenförmige Wechselstromflammenbogen wurde in einen besonderen Ofen eingebaut, der mit feuerfesten Ziegeln ausgekleidet und mit einem metallenen Gehäuse ausgerüstet war. Die Figuren 4 und 5 zeigen zwei derartige Öfen, einen älterer und einen neuerer Art. Der Brennraum des Ofens ist in Richtung der Kraftlinien eng, 5 bis 15 cm weit, und durch seine teilweise aus perforierter Schamotte bestehende Wandung wird dem Scheibenflammenbogen Luft in gleichmäßiger Verteilung zugeführt. Das Magnetsystem setzt sich aus zwei kräftigen Elektromagneten zusammen, deren Pole nach innen gegen den Brennraum gekehrt sind. Der Magnetstromkreis wird entweder wie bei einem Hufeisenmagneten geschlossen, oder durch das schildartige Gußstahlgehäuse des Ofens. Ein Rootsches Gebläse treibt die Luft mit gelindem Druck in den inneren Raum zu beiden Seiten des Flammenbogens; die Luft geht dann in radialer Richtung und gelangt an einen peripheren Kanal, aus welchem sie abgeleitet wird. Die horizontalen Elektroden sind aus 15 mm dickem Kupferrohr gemacht. Ihre Enden sind bis etwa 1 cm voneinander entfernt. Sie werden

durch zirkulierendes Wasser gekühlt und vor dem Schmelzen bewahrt. Die Elektroden werden ausgewechselt und erneuert, nachdem sie ungefähr dreihundert Stunden in Gebrauch gewesen sind; die Auswechselung selbst nimmt etwa fünfzehn Minuten in Anspruch.

In der Salpeterfabrik zu Notodden sind drei solche Öfen dauernd in Betrieb, und jeder von ihnen verbraucht 500 Kilowatt. Diese Öfen brennen mit einer erstaunlichen Gleichmäßigkeit, mit einer Schwankung in der Energie von nur 2 bis 3 vom Hundert, obgleich die Elektroden keine selbsttätige Regulierung haben. Es kommt oft vor, daß der die Öfen bedienende Angestellte während der ganzen Dauer seines Wachtdienstes keinen einzigen von ihnen zu berühren braucht, ja es

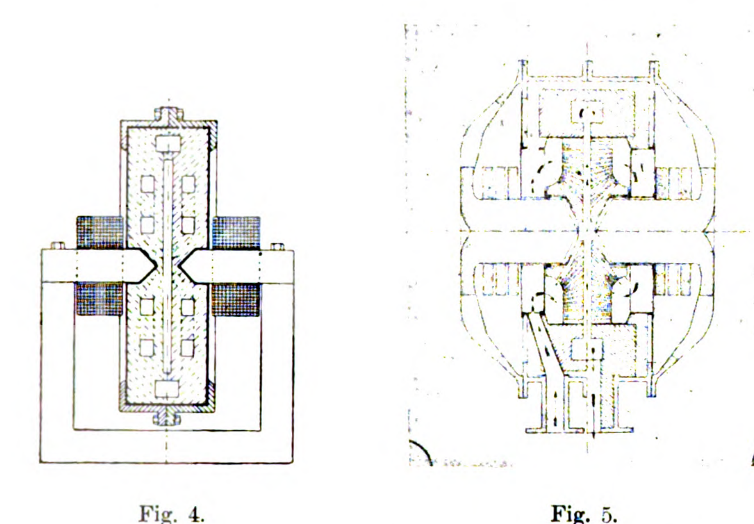


Fig. 4. Fig. 5.

ist vorgekommen, daß ein Ofen vierzig Stunden lang ohne Wartung gebrannt hat. Die Öfen zeigen jegliche Störung selbsttätig an; dann fängt nämlich der Flammenbogen an zu heulen, und die Warnung erfolgt so früh, daß reichlich Zeit zur Vornahme der Regulierung bleibt, bevor der Bogen erlischt. Die Öfen arbeiten mit einem Reduktionsfaktor von 0,7. Bei einer Betriebsspannung von 5000 Volt erhält man 3500 Volt und mehr an den Elektroden.

Wie bereits erwähnt wurde, sind die Öfen mit feuerfesten Ziegeln ausgekleidet. Es hat sich auch gezeigt, daß die große innere Oberfläche der Öfen sehr beständig bleibt. Der Grund hierfür liegt offenbar darin, daß, trotz der ungeheuer hohen Temperatur des scheibenförmigen

Flammenbogens, die Temperatur an den Wänden im Verlaufe des normalen Betriebes, infolge der kühlenden Wirkung des Luftstromes, nicht über 700° steigt.

Wir haben veranschlagt, daß für jeden Ofen jährlich eine zwei- oder dreimalige Ausfütterung mit feuerfesten Ziegeln erforderlich sein dürfte, doch wird sich diese Schätzung im Durchschnitt als zu hoch erweisen, und die Verkleidungen aus feuerfesten Ziegeln werden länger aushalten, als angenommen worden ist. In der neuen Salpeterfabrik zu Notodden, die ungefähr 30000 HP von dem 5 Kilometer entfernten Svaelgfos erhalten wird, sollen die Öfen unter normalen Verhältnissen mit 750 Kilowatt arbeiten, während sie zu Flutzeiten bis auf 850 Kilowatt gesteigert werden sollen. Bei einer Betriebsspannung von 5000 Volt wird der Leistungsfaktor dieser Öfen ungefähr 0,75 sein.

Wir haben Gelegenheit gehabt, diese Ofenform sogar mit 1000 Kilowatt zu prüfen, aber bisher noch nicht lange genug, da die benutzte Wechselstrommaschine zu stark belastet wurde.

Die Kosten dieser Öfen mit Einschluß des induktiven Widerstandes betragen gegenwärtig 18000 *Kronen* norwegischer Währung, oder genau 1000 £.[1]) Dafür sind sie vollständig ausgerüstet und fertig, so daß sie sofort an eine gewöhnliche Wechselstromquelle mit einer Spannung von 5000 Volt angelegt werden können. Die Einrichtungskosten der Öfen können also gegenwärtig mit 18 *Kronen* oder 1 £ für jedes Kilowatt angesetzt werden, ein Preis, der wahrlich überraschend niedrig ist.

Wir haben indessen Grund zu der Annahme, daß diese geringen Einrichtungskosten in einiger Zeit noch beträchtlich weiter herabgesetzt werden dürften. Nach unserer bisher gewonnenen Erfahrung dürften allem Anscheine nach in größeren Betrieben die Öfen zur Aufnahme größerer Energiemengen als 1000 Kilowatt gebaut werden. Wenn beispielsweise 2000 Kilowatt für den Ofen verbraucht werden würden, so würde damit eine bedeutende Ersparnis an Einrichtungs- und Betriebskosten erzielt werden.

Wir würden damit auch einen Gewinn am Reduktionsfaktor erzielen, der wahrscheinlich den Wert 0,8 erreichen dürfte, und es liegen — wenn wir aus den bei Versuchen mit 250 bis 750 Kilowatt auf den Ofen gewonnenen Ergebnissen Analogieschlüsse ziehen — keinerlei

---

1) Anmerkung des Übersetzers:
1 £ = 20 *sh.* = 20.12 d = 20,42 M.
1 *Kr.* = 100 *Öre* = 1,12 M.

M. I.

Anzeichen für irgendwelchen Verlust an der Ausbeute für das Kilowattjahr vor; im Gegenteil, wir dürften eher auch hier einen kleinen Gewinn erwarten.

Derartige Öfen für 2000 Kilowatt dürften, vollständig fertig, einschließlich des induktiven Widerstandes, zwischen 20000 und 22000 *Kronen* oder 1100 bis 1210 £ kosten; sonach würden die Einrichtungskosten dann 10 bis 11 *Kronen* für das Kilowatt betragen, ein außergewöhnlich niedriger Preis für eine elektrische Installation.

Nunmehr wird es aber erforderlich, über die Produkte des Verfahrens zu sprechen. Die in den Öfen gebildeten Stickoxyddämpfe werden mit den heißen Gasen fortgeleitet und binden, nachdem sie abgekühlt sind, eine weitere Menge Sauerstoff aus dem unverbrauchten Teile der Luft; dabei gehen sie in Stickstoffdioxyd über, welches bei Behandlung mit Wasser dann seinerseits Salpetersäure bildet.

Die Luftmenge, welche in der Salpeterfabrik zu Notodden gegenwärtig in dieser Weise behandelt wird, beträgt 75000 Liter in der Minute. Nun enthält die Luft nur etwa 1 vom Hundert Stickstoffoxyd. Es ist daher leicht verständlich, wenn bei der Behandlung der Frage nach Gewinnung von Salpetersäure aus der Luft häufig betont worden ist, daß die große Verdünnung der zu bearbeitenden Gase die Schwierigkeiten des zu lösenden Problems bedeutend vermehren.

Die Gase, welche mit einer Temperatur von 600$^0$ bis 700$^0$ C aus den Öfen kommen, gehen zunächst durch einen Dampfkessel, dessen Dampf bei der weiteren Bereitung des Endproduktes, des Calciumnitrates, verwendet wird. In der jetzt in der Herstellung begriffenen Salpeterfabrik werden die Gase direkt durch den Verdampfungsraum geleitet werden; diese Anordnung bewirkt eine so bedeutende Wärmeersparnis, daß die Verwendung von Kohle vermutlich wird vermieden werden können.

Nachdem die Gase aus dem oben erwähnten Dampfkessel ausgelassen sind, ist ihre Temperatur auf 200$^0$ gesunken; sie werden darauf durch eine Kühlvorrichtung geleitet, um noch weiter bis auf 50$^0$ abgekühlt zu werden. Je stärker die Gase abgekühlt werden, um so leichter werden sie von Wasser absorbiert. Das Gas tritt dann in zwei große Oxydationskammern, die mit säurefestem Material ausgekleidet sind. Hier geht, wie bereits erwähnt wurde, die Oxydation der in den Öfen gebildeten Verbindung vor sich; dabei wird das Stickstoffoxyd zu Stickstoffdioxyd. Dieser wird dann weiter in eine Absorptionsvorrichtung geleitet, in welcher das Gas in Salpetersäure umgewandelt wird.

Diese Absorptionsvorrichtung besteht aus zwei Reihen steinerner

Türme, deren innere Abmessungen $2 \times 2 \times 10$ Meter betragen. Jede Reihe enthält fünf Türme. Zwei von diesen Türmen bestehen aus Granit und zwei aus Sandstein; diese letzteren sind mit Quarzstücken angefüllt, über welche man Wasser und die gebildete Salpetersäure rieseln läßt; der fünfte Turm jeder Reihe ist mit gewöhnlichen Ziegelsteinen gefüllt, über welche Kalkmilch rieselt. Die Kalkmilch absorbiert schnell die zurückgebliebenen nitrosen Gase und wird dabei in ein Gemisch von Calciumnitrat und Calciumnitrit verwandelt.

Der erste Turm liefert 50prozentige Salpetersäure, der zweite ungefähr 25prozentige, der dritte 15prozentige und der vierte 5prozentige. Die aus dem vierten Turme kommende Flüssigkeit wird mittels komprimierter Luft zum oberen Ende des dritten Turmes emporgehoben, die aus dem dritten zu dem des zweiten, und die aus dem zweiten zu dem des ersten. Dabei wächst ihre Konzentration schrittweise bis auf 50 vom Hundert. In dieser Konzentration wird die Säure in eine Reihe von Steintrögen geleitet, in welchen sie einstweilen angesammelt wird.

Ein Teil dieser Säure wird zur Trennung des Gemisches von Nitrat und Nitrit verwendet, das bei der Absorption durch die Kalkmilch gewonnen wird. Durch den Zusatz von Salpetersäure wird das in dem Nitrit enthaltene Salpetersäureanhydrid ausgetrieben und in die Turmanlage zurückgebracht.

Die hierbei gewonnene Lösung, welche reines Calciumnitrat enthält, wird zusammen mit dem Rest der aufgespeicherten Säure in eine weitere Reihe von Granittrögen gebracht. Hier wirkt nun diese aus Säure und saurem Calciumnitrat gemischte Lauge auf gewöhnlichen Kalkstein ein, wobei sie sich in eine Lösung von neutralem Calciumnitrat verwandelt. Diese neutrale Lauge wird weiter in eiserne Verdampfungskammern geführt und hier bei einem Siedepunkt von $145^0$ C eingedampft, der einer Konzentration von 75 bis 80 vom Hundert Calciumnitrat mit ungefähr 13,5 vom Hundert Stickstoff entspricht. Diese Substanz läßt man dann in eiserne Trommeln fließen, die ungefähr 200 Liter Wasser enthalten. Hier erstarrt sie, und in dieser Form erscheint sie dann auf dem Markte.

Statt das Calciumnitrat ganz bis auf den Siedepunkt von $145^0$ C zu erhitzen, kann man es auch bei einem Siedepunkt von $120^0$ C eindampfen und dann kristallisieren lassen. Das kristallisierte Calciumnitrat wird in Zentrifugen bearbeitet. Dabei erhält man als Endprodukt eine kristallinische Masse, die hauptsächlich als Düngemittel in den Handel gebracht wird. Ihre Zusammensetzung ist $Ca(NO_3)_2 + 4\,H_2O$,

und sie ist ein Salz mit hygroskopischen Eigenschaften. Um dieses Salz besser als Dünger verwendbar zu machen, wird es deshalb in basisches Nitrat verwandelt, welches trocken bleibt und daher mittels einer Säemaschine ausgestreut werden kann. Die Anregung zur Herstellung des basischen Nitrates verdanken wir Herrn Dr. Rudolph Messel in London.

In verschiedenen landwirtschaftlichen Anstalten sind Düngeversuche mit Calciumnitrat unternommen worden. Die Ergebnisse zeigen, daß der Kalksalpeter gerade so gut wie der natürliche Salpeter, und auf sandigem Boden ihm sogar überlegen ist. Dieser letzte Umstand muß der Bedeutung des in dem Salpeter enthaltenen Kalkes für die Pflanzen in einem so kalkarmen Boden zugeschrieben werden.

Um sich eine genügende Vorstellung davon bilden zu können, von welchem Erfolge die Lösung des Stickstoffproblems begleitet ist, muß man annäherungsweise die Herstellungskosten des nach dem hier beschriebenen Verfahren gewonnenen Calciumnitrates kennen.

Die derzeitigen Kosten eignen sich kaum zur Veröffentlichung; indessen liegen bereits verschiedene offizielle Angaben vor, aus denen sich ziemlich sichere Schlüsse ziehen lassen.

Bei der Eröffnung des neuen chemisch-technischen Institutes der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin sprach der Vorsteher dieses Institutes, Herr Professor Otto N. Witt, über die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffes.[1]) Dabei gab er eine ausführliche Beschreibung des Birkeland-Eyde-Verfahrens, welches ihm aus eigener Erfahrung bekannt ist, da er einer der Sachverständigen gewesen ist, die Notodden besucht haben. In bezug auf die praktische Ausbeute stellte er fest, daß nach seinen Beobachtungen der Ertrag sich auf 500 bis 600 Kilogramm Salpetersäureanhydrid auf das Kilowattjahr belaufe.

Nun haben wir beobachtet, daß der Ertrag der Öfen beträchtlich höher ist als 600 Kilogramm, wenn man ihn nach der Analyse der entnommenen Gasproben mißt und die durch die Öfen geblasene Luftmenge mit in Rechnung setzt.

Die Messung derartig großer Luftvolumina wie im vorliegenden Falle erfordert große, kostspielige und genaue Gasmesser. Wir haben einen „Duplex“-Messer der „Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz“ in Paris benutzt, der im Höchstfalle

---

1) Das neue Technisch-Chemische Institut der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin von Dr. Otto N. Witt. Berlin, 1906.

ungefähr 21000 Liter in der Minute aufzunehmen vermag. Durch besondere Eichung erwies sich dieser Gasmesser, nach der Aufstellung in einem besonderen kleinen Gebäude, als genau auf $^1/_2$ vom Hundert.

Der Grund für den beobachteten beträchtlichen Unterschied zwischen der Ausbeute der Öfen und der praktischen Ausbeute ist bislang noch nicht klargestellt. Es werden deshalb die Untersuchungen über diesen Gegenstand noch fortgesetzt.

Bei dem Anschlag für die neue Fabrik mit ungefähr 27000 elektrischen HP zu Notodden, der von einer Kommission ausländischer Gelehrten aufgestellt wurde, von denen wir Männer wie Grandeau, Schloesing, Silvanus P. Thompson[1]), Turnettini, Otto N. Witt nennen wollen, bei diesem Anschlage wurde eine praktische Ausbeute von 500 Kilogramm Salpetersäureanhydrid auf das Kilowattjahr als gesichert angenommen.

In dem Prospekt, welcher bei Gründung der jetzt im Besitze der ebengenannten Fabrik befindlichen Gesellschaft ausgegeben wurde, wurde festgestellt, daß die Herstellungskosten für 1 *Ton* Calciumnitrat mit einem Stickstoffgehalt von 13,2 vom Hundert sich auf 72,30 *Kronen* oder 4 £ stellen würden, während der Verkaufspreis für 1 *Ton* zu 145,20 *Kronen* oder 8 £ angesetzt wurde, unter Zugrundelegung des gegenwärtigen Preises von 1100 *Kronen* oder etwa 60 £ für 1 *Ton* gebundenen Stickstoffs.

Da der Bau der neuen Fabrik bereits weit vorgeschritten ist, haben wir reichlich Gelegenheit gehabt, zu sehen, daß die Kosten des Werkes sehr genau veranschlagt worden sind.

## Theoretische Bemerkungen über die Oxydation des Stickstoffes.

Im Jahre 1903 veröffentlichten Muthmann und Hofer eine Abhandlung, in welcher sie, gestützt auf die Prinzipien der Thermochemie, bemüht waren, über den hier behandelten chemischen Vorgang Licht zu verbreiten. Sie hielten die Ansicht aufrecht, daß die Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Lichtbogen ausschließlich eine Wirkung der Wärme ist, und daß im Bogen ein chemisches Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Stickstoff und Stickoxyd zu herrschen scheint, dessen Konstanten sie zu bestimmen suchten.

1) Herr Professor Thompson hielt am 2. Februar 1906 in der Royal Institution einen überaus interessanten Vortrag über die elektrische Herstellung von Nitraten aus der Atmosphäre.

Inzwischen haben Nernst[1]), Brode[2]), Haber[3]), Franz Fischer und Braehmer[4]) höchst wertvolle Untersuchungen angestellt und veröffentlicht, in der Absicht, über den Gegenstand größere Klarheit zu erlangen.

Machen wir uns die Anschauungsweise der Thermochemiker zu eigen, so müssen wir annehmen, daß bei einem elektrischen Lichtbogen, in welchem Stickstoff oxydiert wird, nichts weiter erforderlich ist als die Fähigkeit, die Luft stark zu erwärmen. Dabei wird als erwiesen angenommen, daß der eigentliche elektrische Vorgang, nämlich der Durchgang elektrischer Ströme durch die Luft, bei der Stickstoffreaktion keine Rolle von irgendwelcher Bedeutung spielt. Darnach ist die Oxydation des Stickstoffes kein spezifisch elektrischer, sondern nur ein thermochemischer Vorgang. Wir werden bei der Besprechung des Ionisationsgrades der Luft im elektrischen Flammenbogen auf diesen Punkt zurückkommen.

Wenn wir 1 Kilogramm Sauerstoff mit 3,3 Kilogramm Stickstoff mischen, so behalten wir nach der Anschauungsweise der modernen Chemie nicht mehr genau ein Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff. Es bilden sich von selbst Verbindungen dieser Elemente, darunter Stickoxyd. In diesem Falle wird allerdings bei gewöhnlicher Temperatur die Menge des gebildeten Stickoxydes unmeßbar klein sein; sie berechnet sich nämlich unter der Annahme der Giltigkeit des Gesetzes von Guldberg und Waage und der Gleichung von van't Hoff zu $10^{-10}$ Gramm.[5])

Man kann jedoch beweisen und messend verfolgen, daß bei einer Steigerung der Temperatur auf $1500^0$, $2000^0$ und $2500^0$ bei jeder Temperatur eine bestimmte Menge Stickoxyd in dem Gase zu finden ist; wir sagen, es erscheint bei jeder Temperatur ein entsprechender

1) Göttinger Nachr., 1904.

2) Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme. Halle, 1905.

3) Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München 1905.

4) Chem. Ber., 1906.

5) Die Gesetze der Thermochemie gelten für Luft von gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich nur mit beträchtlichen Modifikationen. Luftmoleküle zerfallen und verbinden sich wieder unter der Einwirkung vieler anderer Agenzien als der Wärme. Alle Vorgänge, durch welche die Luft zu einem Leiter für Elektrizität umgewandelt wird, werden möglicherweise auch die in dem Gase verlaufenden chemischen Reaktionen bis zu einem gewissen Grade beeinflussen. Beispielsweise wird durch die von aktiven Radiumpräparaten ausgehenden Strahlen Ozon aus Sauerstoff erzeugt.

Gleichgewichtszustand. Bei 3000° würden beispielsweise volle 5 vom Hundert des Gemisches aus Stickoxyd bestehen.

Man stellt sich vor, daß bei jeder Temperatur, wenn Gleichgewicht herrscht, fortwährend $NO$ gebildet und fortwährend $NO$ zersetzt wird, so daß die in der Mischung vorhandene Menge immerfort konstant bleibt.

Wenn jetzt unser Luftgemisch — das beispielsweise die Temperatur 3000° haben und 5 vom Hundert Stickoxyd enthalten möge — langsam genug abgekühlt wird, beispielsweise auf 700°, so wird sein Gehalt an Stickoxyd Schritt für Schritt auf einen bestimmten Betrag, entsprechend jeder einzelnen Temperatur, abnehmen und schließlich, entsprechend der Temperatur 700°, fast auf nichts sinken.

Wenn dagegen die Abkühlung mit sehr großer Schnelligkeit vor sich gehen kann, so wird man finden, daß die 5 vom Hundert Stickoxyd erhalten bleiben. Das Stickoxyd hat nicht Zeit, sich zu zersetzen. Wenn nun einmal das Gas bis auf 700° abgekühlt ist, so gehen alle Veränderungen so außerordentlich langsam vor sich, daß die 5 vom Hundert Stickoxyd gefangen sind und festgehalten werden können. Eben diese augenblickliche Abkühlung der stark erwärmten Luft ist es, was wir in unseren Öfen so gut bewerkstelligen können.

Bei allen Versuchen, die darauf gerichtet sind, die Theorie den Versuchsergebnissen anzupassen, die bei der Oxydation des Stickstoffes im elektrischen Lichtbogen erhalten worden sind, besteht die größte Schwierigkeit, die uns entgegentritt, darin, daß wir über die Temperatur des Bogens nur wenig wissen. Über die besonderen elektrischen Flammenbögen mit dünnen, beweglichen Bögen von ein bis zwei *Yards* Länge, welche jetzt in der Technik Verwendung finden, wissen wir mit Sicherheit in dieser Beziehung wenig mehr, als daß ihre Temperatur außerordentlich hoch sein muß. Dünne Drähte aus Zirkonoxyd können beispielsweise im elektrischen Hochspannungsbogen geschmolzen werden.[1]) Die Mittel und Wege aber, welche man angewendet hat, um Temperaturen anzugeben — beispielsweise, wenn es sich um den positiven oder negativen Pol eines Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen handelt, oder darum, die Temperatur der Sonne zu schätzen — diese Mittel und Wege dürften kaum genügen, um die Temperatur eines elektrischen Lichtbogens in atmosphärischer Luft auch nur annäherungsweise zu bestimmen. Die Grundlage dieser Methoden bildet die Messung der Strahlung und die Untersuchung des Spektrums der

1) Nernst, a. a, O., S. 1.

strahlenden Körper, von denen man annimmt, daß sie sich in dieser Hinsicht nicht sehr von einem schwarzen Körper unterscheiden. Das Vermögen der Luft, kalte Strahlen, und selbst dunkle Wärmestrahlen, auszusenden, ist jedoch, selbst bei hohen Temperaturen, sehr gering, eine Tatsache, die sich aus den Versuchen von Hittorf, W. Siemens und Paschen schließen läßt.

Der Flammenbogen, wie er in Notodden benutzt wird, gibt beispielsweise im Vergleich zu der in ihm umgesetzten Energiemenge nur wenig Licht. Man kann ganz gut geradeswegs in die Flamme hineinsehen, und es war auffallend schwer, photographische Momentaufnahmen von ihr zu machen. Das kommt natürlich auch von den schnellen Bewegungen der Bögen her.

Ich habe versucht, mir eine Vorstellung von den Temperaturverhältnissen in dem erzeugten scheibenförmigen Flammenbogen zu bilden. Zu diesem Zwecke habe ich mich zunächst bemüht, zu ergründen, ob die langen Bögen, die in der Flamme in beständiger lebhafter Bewegung sind, als wohldefinierte Stromfäden in der Luft anzusehen sind, deren Dicke in diesem Falle bestimmt werden könnte.

Ich habe versucht, etwas über die Dicke der Bögen zu ermitteln, welche die Flammen in unseren Öfen bilden. In dieser Absicht habe ich einmal die Größe der Flecken gemessen, welche unter verschiedenen Verhältnissen auf den Elektroden entstehen, und zweitens photographische Augenblicksaufnahmen der Flammenbögen gemacht.

Die positiven Spuren der Bögen sind zusammenhängende Banden von 0,5 mm Breite, während die negativen Spuren der Hauptsache nach aus sehr nahe beieinander liegenden runden Flecken von ungefähr 0,6 mm Durchmesser bestehen.

Vergleicht man die Dicke der Flammenbogenscheibe mit der der Elektrode, welche 15 mm beträgt, so kann man schließen, daß die Scheibe ungefähr 40 mm dick ist.

Die Bögen, welche die Scheibe bilden, haben also in der Luft eine beträchtliche Querschnittsstärke im Vergleich zu den Bogenspuren an den Elektroden.

Wir haben guten Grund, anzunehmen, daß die Stromdichte in den langen Bögen längs der Achse des Bogens größer ist als in dem übrigen Querschnitt, und daß der verhältnismäßig große Querschnitt des Bogens eine Folge von Diffusionserscheinungen ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit, in einer radialen Richtung von der Achse des Bogens quer nach außen gerechnet, muß bei den hier in Frage kommenden Temperaturunterschieden außerordentlich groß sein.

Diese Diffusion heißer Luft von dem Bogen nach außen und kalter Luft von außen in den Bogen hinein ist sicherlich in erster Linie für die Temperatur unseres Flammenbogens bestimmend.

Dieses Luftvolumen, welches so unmittelbar von dem Bogen bearbeitet wird, nimmt sicherlich auch den größeren Teil der Energie der Flamme in Gestalt von Wärme in sich auf. Wie ich bereits erwähnt habe, nehmen die gekühlten Elektroden nur etwa 7,5 vom Hundert der Flammenenergie auf, und die unmittelbar von den Bögen ausgestrahlte Energie kann kaum verhältnismäßig groß sein. Ich habe zwar keine Messungen hierüber ausgeführt, aber ich schließe es aus der Tatsache, daß man gerade in einen Flammenbogen von 750 Kilowatt aus einer Entfernung von wenigen *Yards* hineinzublicken vermag, selbst dann, wenn sich das Auge in der Ebene der Flammenscheibe befindet.

Den folgenden Berechnungen habe ich die Schätzung zugrunde gelegt, daß der Verlust durch Strahlung im Flammenbogen dem Energieverlust in den Elektroden nahezu gleichkommt, so daß der Gesamtverlust gleich einem Sechstel der elektrischen Energie wird. Diese Schätzung ist selbstverständlich eine sehr willkürliche; indessen kann sie kaum derartig falsch sein, daß sie die Ergebnisse der Rechnung wirklich zu beeinträchtigen vermöchte. Es mag zweckmäßig sein, in diesem Zusammenhange daran zu erinnern, daß R. Helmholtz die Strahlung einer Wasserstoffflamme gemessen und gefunden hat, daß sie 3,63 vom Hundert der erzeugten Verbrennungswärme beträgt.

Wollen wir die in jeder Minute in unseren Öfen gebildete Menge Stickoxyd mit der Menge $NO$ vergleichen, welche nach den Gesetzen der Thermochemie in den elektrischen Flammenbögen gebildet werden müßte, so werden wir uns notwendigerweise über die Temperatur des Flammenbogens klar werden müssen, da diese in gewissem Sinne eine Durchschnittstemperatur bedeutet.

Zu diesem Zwecke und als Ausgangspunkt für die folgenden Berechungen wähle ich eine im vorigen Jahre in unserer Versuchabteilung zu Arendal mit einem Ofen von 300 Kilowatt durchgeführte Versuchsreihe. Während eines mehrtägigen ununterbrochenen Betriebes wurde die Energie des Ofens ganz genau auf 300 Kilowatt erhalten, während in jeder Minute 12500 Liter Luft — auf $0^0$ und Normaldruck reduziert — durch den Ofen geblasen wurden. Die ausströmenden Gase hatten eine Temperatur von $700^0$ C und einen Gehalt an $NO$ von 1,07 vom Hundert, was 179 Gramm $NO$ in der Minute entspricht.

Es wurden verschiedene Versuche mit ungefähr derselben Energie im Ofen ausgeführt, dabei aber die in der Minute durchgeblasene

Luftmenge von 40 bis zu 80 Litern auf das Kilowatt verändert, ohne daß dadurch eine merkliche Änderung der Ausbeute erhalten worden wäre.

Es wurden weiter Versuche mit verschiedenen Spannungen von 2500 bis auf 7500 Volt angestellt, ohne daß dadurch eine wesentliche Änderung der Ausbeute bewirkt worden wäre.

Wie bereits erwähnt wurde, teilt der scheibenförmige Flammenbogen fünf Sechstel seiner Energie dem Gas mit, welches unmittelbar bearbeitet wird. Dieses Gas absorbiert daher 60000 Grammkalorien in der Sekunde.

Es wird weiterhin angenommen, daß die Luft in der Nachbarschaft des Bogens, welche durch Diffusion in die Flamme gebracht oder direkt durch die Flamme bearbeitet wird, daß diese Luft, unmittelbar bevor sie in den Bogen gelangt, eine Temperatur von 700° C hat.

Weiter wird in betreff der Wärmekapazität der Gase angenommen, daß die mittlere spezifische Wärme $c_p$ für ein Mol eines permanenten Gases annäherungsweise durch die Formel

$$c_p = 6,8 + 0,0006\,t$$ [1]

ausgedrückt werden kann.

Um eine allgemeine Vorstellung von der Ausbeute an $NO$ in einer Minute zu erhalten, welche unter diesen Annahmen theoretisch wahrscheinlich wäre, habe ich die Ausbeute unter Zugrundelegung verschiedener Temperaturen im Flammenbogen berechnet. Dabei bin ich von der Nernstschen Gleichung[2]

$$\log \frac{x}{\sqrt{\left(79,2 - \frac{x}{2}\right)\left(20,8 - \frac{x}{2}\right)}} = \log 0,0249 - 2,141\,\frac{2200 - T}{T}$$

ausgegangen.

In der folgenden Tabelle finden sich die Ergebnisse dieser Rechnung und eine Angabe über das berechnete Gasvolumen, welches bei jeder der angenommenen Temperaturen in einer Sekunde durch den Flammenbogen bearbeitet wird.

| | 2500° C | 3200° C | 4200° C | 5200° C | 6200° C | 8200° C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl Gramm $NO$ in der Minute | 187 | 264 | 311 | 333 | 321 | 274 |
| Volumenprozente $NO$ | 2,7 | 5,6 | 10 | 14,7 | 18,4 | 23,6 |
| Anzahl der Liter Gas im Flammenbogen in d. Sek. | 880 | 747 | 634 | 564 | 516 | 449 |

1) Siehe Haber, a. a. O., S. 251.

2) Nernst, a. a. O., S. 15.

Diese Tabelle ist berechnet auf Grund der Annahme, daß die Einwirkung des Flammenbogens auf die Luft von genügender Dauer gewesen ist, um die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes zu ermöglichen, und daß alsdann die Abkühlung der verarbeiteten Gase so schnell erfolgt ist, daß sich das gebildete Stickoxyd nicht in irgendwie merklichem Grade hat zersetzen können.

Man ersieht aus der Tabelle, daß bei 2500 $^0$ C die Ausbeute an *NO* 187 Gramm in der Minute beträgt, während die tatsächliche Ausbeute aus dem Ofen sich auf 179 Gramm belief. Weiter ersieht man, daß bei einer undenkbar hohen Temperatur die theoretische Ausbeute ebenfalls von derselben Größenordnung sein könnte.

Das Ergebnis, nach welchem die Temperatur des Flammenbogens nur 2500 $^0$ C betragen würde, scheint ein gut Teil zu niedrig zu sein. Nach Nernst ist nämlich bei dieser Temperatur die Reaktion so gering, daß das chemische Gleichgewicht überhaupt kaum in den Gasen eingetreten sein kann, welche sich in dem Flammenbogen selbst nur eine sehr kurze Zeit hindurch befinden.

Für die Länge der Zeit, in welcher die Hälfte der möglichen Konzentration des *NO* durch Erwärmung der Luft gebildet wird, hat Nernst die folgenden Werte abgeleitet:

bei 1200 $^0$ . . . . sehr lange,
bei 1538 $^0$ . . . . 97 Sekunden,
bei 1737 $^0$ . . . . 3,5 Sekunden,
bei 2600 $^0$ . . . . 0,018 Sekunden.

Die für das Auftreten von 50 vom Hundert *NO* erforderliche Zeit würde hiernach ungefähr 0,02 Sekunden betragen. In dieser Zeit wird nun aber eine ganze Flammenbogenscheibe gebildet; es wird somit die Luft in unseren Öfen nicht annähernd solange in den Flammenbögen selbst erwärmt.

Die von Nernst angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten können vielleicht zu niedrig sein, indessen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Temperatur des Bogens beträchtlich höher ist als 2500 $^0$.

Bei einer Temperatur von 3200 $^0$ würden in der Minute 264 Gramm *NO* gebildet werden, während der Ofen in Wirklichkeit nur 179 Gramm liefert. Dieser Unterschied ist jedoch nicht so groß, daß er sich nicht gut durch die Annahme erklären ließe, daß das Gleichgewicht in dem Ofen nicht vollständig hergestellt wird, oder daß das in den Bögen gebildete *NO* teilweise wieder dissoziiert worden ist.[1])

---

1) In der Nernstschen Gleichung wird angenommen, daß ein Volumen-

Verfasser nimmt die durchschnittliche Temperatur in den Flammenbögen zu ungefähr 3200° C an. Er nimmt ferner an, daß die bei diesem Versuch direkt von den Bögen verarbeitete Luftmenge ungefähr ein Viertel der durch den Ofen hindurchgeblasenen Luftmenge betrug. Die übrigen drei Viertel der Luftmenge sind erforderlich, um den durch die Bögen direkt erwärmten Teil auf die schnellste nur mögliche Weise bis auf eine Temperatur abzukühlen, bei welcher das gebildete Stickoxyd beständig bleibt.

Die höchste theoretische Ausbeute fällt, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, auf ungefähr 5200° C.

Wenn man in der Praxis zwischen Temperaturen von solcher Höhe wählen könnte, so würde es das Natürlichste sein, zu versuchen, bis auf 4000° C zu gelangen; es ist nämlich wahrscheinlich, daß durch die Strahlung und durch andere Verluste, die bei so ungeheuer hohen Temperaturen auftreten würden, der Höchstwert der Ausbeute in dem Sinne verschoben werden würde, daß er einer beträchtlich tieferen Temperatur als 5200° entsprechen würde. Es scheint sogar der Gedanke nicht unvernünftig, daß, wenn wir die magnetische Kraft bei unseren Öfen so einstellen würden, daß die Öfen ihre größte Ausbeute lieferten, daß wir dann sehr nahe an die günstigsten praktisch erreichbaren Temperaturverhältnisse herankommen würden.

Es dürfte interessant sein, die Anzahl der Liter Gas, welche nach den Angaben der Tabelle im Flammenbogen verarbeitet werden, mit den oben erwähnten photographischen Augenblicksaufnahmen zu vergleichen, welche die Dicke des Bogens ergeben.

Nach diesen Bildern scheint die Flammenbogenscheibe bei einer Energie von 300 Kilowatt ungefähr 35 mm dick zu sein. Nun werden in der Sekunde fünfzig Bögen gebildet, und deren Durchmesser ist ungefähr 0,9 Meter. Das Volumen dieser Bögen wird 1113 Liter in der Sekunde betragen, ein Ergebnis, welches mit den Zahlen der Tabelle schlecht übereinzustimmen scheint. Indessen ist zu erinnern, daß während der Bewegungen der Bögen nicht sämtliche Gasteilchen in der Flammenbogenscheibe gleich lange erwärmt werden; sie sind während längerer oder kürzerer Zeit in Berührung mit den Bögen; zweitens aber ist naturgemäß auch die Temperatur der Bögen nicht über ihren ganzen Querschnitt hin konstant. Die Temperatur ist

---

gehalt von 0,99 vom Hundert $NO$ der absoluten Temperatur 2200° entspricht. Vielleicht ist diese Temperatur, die ungefähr 1 vom Hundert $NO$ entspricht, ein wenig zu niedrig angenommen.

sicherlich im Mittelpunkte des Querschnittes sehr hoch und nimmt gegen den Umfang hin ab. Möglicherweise nimmt die photographische Platte von der schwächer glühenden Lufthülle, welche den inneren Kern des Bogens, in welchem die Bindung des Stickstoffes größtenteils vor sich geht, umgibt, verhältnismäßig viel auf.

Wir können hier einen Gedanken anwenden, welcher von Nernst[1]) entwickelt worden ist, und welcher deutlich zeigt, wie wichtig eine schnelle Abkühlung der verarbeiteten Gase ist. Da die Temperatur von der Achse eines Bogens nach dem Umfange zu sehr schnell abfällt, so wird der Partialdruck des Stickoxydes, der dem mittleren Teile des Bogenquerschnittes entspricht, beträchtlich höher sein als der dem Umfange entsprechende. Es folgt daraus, daß eine fortwährende und schnelle Diffusion von $NO$ von den mittleren, heißesten Teilen des Bogens nach außen zu den kälteren Teilen hin stattfinden wird

1) Boltzmann-Festschrift. Leipzig, 1904.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

## Berichtigung.

In P. Gruner, Tabellen für die theoretische Abklingung der $\beta$-Strahlung von induzierter Radiumaktivität und von Radiumemanation, Seite 119, soll es heißen: für $t = 20$ min.: $J = 8{,}71$ statt 7,99.

Ebenso hat sich ein Druckfehler eingeschlichen in P. Gruner, Tabellen für die Exponentialfunktion mit negativen Exponenten, $y = e^{-x}$, Seite 127, soll stehen: für $x = 5{,}39$: $e^{-x} = 0{,}004562$ statt 0,004517,
„ $x = 5{,}40$: $e^{-x} = 0{,}004517$ statt —

# Berichte.

# Stand der Forschung über die positiven Strahlen (Kanal- und $\alpha$-Strahlen).

## I. Kanalstrahlen.

Von **P. Ewers.**

### Literatur.

W. Arnold, Über Lumineszenz. Wied. Ann. **61**, 313—329, 1897.

O. Berg, Über die Bedeutung der Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen für den Entladungsmechanismus. Wied. Ann. **68**, 688—697, 1899.

P. Ewers, Zur Mechanik der Kanal- und Kathodenstrahlen. Wied. Ann. **69**, 167—199, 1899.

— Über die Geschwindigkeit der Kanalstrahlenteilchen. Phys. Zeitschr. **6**, 500—502, 1905.

C. Füchtbauer, Über eine von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärstrahlung und über eine Reflexion der Kanalstrahlen. (Vorläufige Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **7**, 153—157, 1906.

— Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen und von Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten negativen Strahlen. Verh. d. D. phys. Ges. **8**, 394—398, Phys. Zeitschr. **7**, 748—750, 1906.

E. Gehrcke, Hypothese über die Entstehung von Kanalstrahlen großer Masse. Phys. Zeitschr. **7**, 181—182, 1906.

E. Goldstein, Über Kanalstrahlen. Verh. d. D. phys. Ges. **3**, 204—212, 1901.

— Über den Einfluß der Lichtbrechung auf Beobachtungen an Geißlerschen Röhren. Verh. d. D. phys. Ges. **4**, 4—12, 1902. Ann. d. Phys. **8**, 94—102, 1902.

— Über die erste Schicht des Kathodenlichtes induzierter Entladungen. Verh. d. D. phys. Ges. **4**, 64—71, 1902.

— Über die Kanalstrahlengruppe. Verh. d. D. phys. Ges. **4**, 228—244, 1902.

— Über eine noch nicht untersuchte Strahlungsform an der Kathode induzierter Entladungen. Wied. Ann. **64**, 38—48, 1898. Berl. Ber. **39**, 691—699, 1886.

W. Hermann und S. Kinoshita, Spektroskopische Beobachtungen über die Reflexion und Zerstreuung von Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 564—567, 1906.

W. Hermann, Zur Spektroskopie des Stickstoffs (Dopplereffekt, positive Stickstoffionen). Phys. Zeitschr. **7**, 567—569, 1906.

G. F. Hull, Eine Untersuchung des Einflusses von elektrischen Feldern auf Spektrallinien. Nat. **74**, 603—604, 1906.

J. Precht, Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen. Wied. Ann. **61**, 330—362, 1897.

H. Rau, Beobachtungen an Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. 7, 421—423, 1906.

E. Riecke, Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme. II. Gött. Nachr. 137—145, 1898.

G. C. Schmidt, Über die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. 9, 703—711, 1902.

— Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd. Ann. d. Phys. 13, 622—633, 1904.

J. Stark und W. Hermann, Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in Stickstoff und Wasserstoff. Phys. Zeitschr. 7, 92—97, 1906.

J. Stark, Der Dopplereffekt bei den Kanalstrahlen und die Spektra der positiven Atomionen. Phys. Zeitschr. 6, 892—897, 1905.

— Sekundäres und primäres negatives Glimmlicht. Ann. d. Phys. 13, 375—393, 1904.

— Bemerkung zur Ablenkung der positiven Strahlen im elektromagnetischen Felde. Phys. Zeitschr. 4, 583—586, 1903.

— Die elektrische Ladung der Träger von Duplet- und Tripletserien. Verh. d. D. phys. Ges. 8, 111—115, 1906. Phys. Zeitschr. 7, 249—251, 1906.

— Über den Zusammenhang zwischen Translation und Strahlungsintensität positiver Atomionen. Phys. Zeitschr. 7, 251—256, 1906.

— Über polarisierte Lichtemission bewegter Atomionen senkrecht zur Translationsrichtung. Verh. d. D. phys. Ges. 8, 104—110, 1906.

— Optische Effekte der Translation von Materie durch den Äther. Phys. Zeitschr. 7, 353—355, 1906.

— Zur Kenntnis des Bandenspektrums. Phys. Zeitschr. 7, 355—361, 1906.

— Über das von den Kanalstrahlen senkrecht zu ihrer Fortpflanzungsrichtung emittierte Licht. Nat. 73, 389—390, 1906.

— Über die Lichtemission der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. 21, 401—456, 1906.

— Bemerkungen zum Vortrag des Herrn M. Wien — Doppler-Effekt in der ersten Kathodenschicht. Phys. Zeitschr. 7, 747, 1906.

J. Stark und K. Siegl, Die Kanalstrahlen in Kalium- und Natriumdampf. Ann. d. Phys. 21, 457—461, 1906.

J. Stark, W. Hermann und S. Kinoshita, Der Dopplereffekt im Spektrum des Quecksilbers. Ann. d. Phys. 21, 462—469, 1906.

B. Strasser und M. Wien, Anwendung der Teleobjektivmethode auf den Dopplereffekt von Kanalstrahlen. Verh. d. D. phys. Ges. 8, 537—542, 1906. Phys. Zeitschr. 7, 744—748, 1906.

J. Tafel, Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd. Ann. d. Phys. 11, 613—618, 1903.

— Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd. II. Ann. d. Phys. 14, 206—207, 1904.

J. J. Thomson, Einige Versuche über Kanalstrahlen. Cambr. Proc. 13, 212—214, 1906.

P. Villard, Über die Kathodenstrahlen. Journ. de Physique (3) 8, 5—16, 148—161, 1899.

A. Wehnelt, Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metall-

verbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen. Ann. d. Phys. **14**, 425—468, 1904.
— Potentialverlauf im dunklen Kathodenraum. Ann. d. Phys. **10**, 542—580, 1903.
— Zur Kenntnis der Kanalstrahlen. Wied. Ann. **67**, 421—426, 1899.
E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Einfluß der Kanalstrahlen auf die elektrischen Eigenschaften von Entladungsröhren. Wied. Ann. **62**, 468—473, 1897.
W. Wien, Die elektrostatischen Eigenschaften der Kathodenstrahlen. Verh. d. phys. Ges. **16**, 165—172, 1897.
— Die elektrostatische und magnetische Ablenkung der Kanalstrahlen. Verh. d. phys. Ges. **17**, 10—12, 1898.
— Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen. Wied. Ann. **65**, 440—452, 1898.
— Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen. (II. Abh.) Ann. d. Phys. **5**, 421—435, 1901.
— Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen. (III. Abh.) Ann. d. Phys. **8**, 244—266, 1902.
— Über die Natur der positiven Elektronen. Ann. d. Phys. **9**, 660—664. 1902.
— Über Fluoreszenzerregung der Kanalstrahlen an Metalloxyden. Phys. Zeitschr. **3**, 440—441, 1902.
— Über positive Elektronen und die Existenz hoher Atomgewichte. Ann. d. Phys. **13**, 669—677, 1904.
A. Wüllner, Über die Spektra der Kanalstrahlen und der Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **1**, 132—134, 1899.
L. Zehnder, Über neue Wirkungen von Kathodenstrahlen und Lichtstrahlen. Verh. d. D. phys. Ges. **5**, 35—38, 1903.

Die moderne Physik faßt bekanntlich die Elektrizität ebenso wie die Materie als aus kleinsten Teilen, Atomen, bestehend auf. Während aber die Existenz so vieler verschiedener materieller, d. h. chemischer Atome angenommen wird, wie chemische Elemente bekannt sind, haben sich unserer Erkenntnis auf dem Gebiete der Elektrizität bisher nur die negativen Elektrizitätsatome, die Elektronen, offenbart. Ob auch entsprechende positive Elektrizitätsatome existieren und als solche, d. h. von der Materie getrennt, vorkommen können, die Beantwortung dieser Frage müssen wir der Zukunft überlassen.

Der normale Zustand der Materie ist der elektrisch neutrale, d. h. ein bestimmter Körper, sei er ein chemisches Atom oder habe er eine Ausdehnung, daß wir ihn mit unseren Sinnen direkt wahrnehmen können, besitzt für gewöhnlich keine freie positive oder negative Ladung; damit ist natürlich nicht gesagt, daß in demselben überhaupt keine Elektrizität vorhanden ist, sondern vielmehr ist das vorhandene Quantum positiver Elektrizität gerade so groß wie das vorhandene Quantum negativer Elektrizität, aber die beiden Elektrizi-

täten neutralisieren sich gerade gegenseitig, so daß sie nach außen keine Wirkung ausüben.

Besitzt ein Körper eine negative Ladung von einer gewissen Größe, so besteht dieselbe darin, daß ein ganzes Vielfaches der negativen Elementarladung, die J. J. Thomson zu $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ E.S.E. bestimmt hat, mit anderen Worten, daß eine gewisse Anzahl Elektronen auf demselben angehäuft ist. Mit den einwertigen negativen Ionen ist gerade die Elementarladung verbunden, ein kleineres Elektrizitätsquantum ist bisher nicht beobachtet worden.

Das negative Elementarquantum, das Elektron, kann auch vollkommen frei existieren, wie z. B. in den Kathodenstrahlen.

Eine positive Ladung von, absolut genommen, dem gleichen Betrage ist da vorhanden, wo einem Systeme negative Elektronen in der oben angedeuteten Anzahl entzogen sind. Ein einwertiges positives Ion ist z. B. da vorhanden, wo einer Gasmolekel ein Elektron entrissen worden ist.

Über die Eigenschaften des von aller Materie losgelösten negativen Elementarquantums, besonders wenn es mit sehr großer Geschwindigkeit begabt ist, wurde in den letzten Jahren eine große Reihe sehr interessanter und bedeutsamer Tatsachen zutage gefördert, so daß man wohl behaupten kann, daß unsere Erkenntnis auf keinem Gebiete der Physik so weit vorgedrungen ist, wie gerade auf dem der Elektronentheorie.

Bekanntlich haben alle negativen Strahlungen (Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprungs, sowie die $\beta$-Strahlen und die als $\delta$-Strahlen bezeichnete Abart der letzteren) denselben Träger, nämlich das negative Elementarquantum, das Elektron; die einzelnen Strahlungen unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer verschieden großen Geschwindigkeit, womit aber noch, wenn man die rein elektromagnetische Natur der Masse der Elektronen zugibt, besonders bei sehr großen Geschwindigkeiten, die nahe an die Lichtgeschwindigkeit grenzen, eine Veränderlichkeit der Masse Hand in Hand geht.

So reich nun unsere Kenntnis der negativen Strahlen ist, so arm, darf man wohl sagen, ist dieselbe in bezug auf die positiven Strahlen, wenn auch im Laufe des letzten Jahres das Dunkel, welches über denselben lagerte, allmählich zu schwinden beginnt. Die positiven Strahlen besitzen vor allem nicht einen einheitlichen Träger, wie die negativen Strahlen, sondern hier variiert sowohl die Geschwindigkeit, wie auch die Masse, je nach der Natur des Elementes, welches das strahlende positive Ion bildet. Hierzu kommt noch die verschiedene

Wertigkeit der strahlenden positiven Ionen, ob denselben nämlich nur ein, oder mehrere Elektronen entrissen worden sind.

In dem vorliegenden Referate soll zunächst von den auf künstlichem Wege erzeugten positiven Strahlen, den Kanalstrahlen, die Rede sein.

## I. Kanalstrahlen.

### § 1. Der Verlauf und die Farbe der Kanalstrahlen.

Die Kanalstrahlen wurden von E. Goldstein im Jahre 1886 zuerst beobachtet als eine Strahlenart, welche bei einer Kathode, die mit Öffnungen d. h. kleinen runden Bohrungen oder engen Schlitzen („Kanälen“) versehen ist und das Entladungsrohr in 2 Teile teilt, die nur durch diese Öffnungen miteinander kommunizieren, sich nach der Seite hin ausbreitet, welche die Anode nicht enthält, und die bei Bohrlöchern schmale Kegel, bei Schlitzen Lichtbänder von geringer Divergenz bildet.

Die Farbe der Strahlen war in Luft goldgelb, in Wasserstoff rosa. Später stellte sich heraus, daß eine solche „lumensperrende“ Kathode für das Auftreten der Kanalstrahlen gar nicht notwendig ist, daß dieselben vielmehr auch von den Öffnungen einer frei angebrachten Kathode ausgehen, in diesem Falle aber sich nach beiden Seiten hin erstrecken. Ihre Beobachtung ist jetzt nur in Luft etwas schwieriger. da das blaue Kathodenlicht sich ihnen überlagert. Um auch hier die Kanalstrahlen für sich zu erhalten, kann man sich so helfen, daß man mit einem schwachen Magneten die leicht ablenkbaren Kathodenstrahlen zur Seite biegt; dann bleiben die Kanalstrahlen unverändert zurück.

Benutzt man $H_2$ statt Luft als Gasfüllung, so sind die Kanalstrahlen trotzdem deutlich zu verfolgen, da die Helligkeit der Kathodenstrahlen in $H_2$ bei geringer Gasdichte kleiner als in Luft ist, die der Kanalstrahlen aber etwa dieselbe. Mit einem kleinen Handmagneten kann man auch hier die Kathodenstrahlen noch zur Seite drängen, und die kräftig rosa leuchtenden Kanalstrahlen bleiben dann ebenfalls zurück.

Goldstein verdanken wir nun nicht nur die Entdeckung dieser „eigentlichen“ Kanalstrahlen, sondern derselbe unterscheidet sogar eine ganze Kanalstrahlengruppe, deren einzelne Glieder einige Eigenschaften mit den Kanalstrahlen gemeinsam haben, während sie aber anderseits doch wesentliche Unterschiede ihnen gegenüber aufweisen.

Zunächst ist es eine von durchbrochenen sowohl wie von nicht durchbrochenen Kathoden (d. h. der ersten Schicht) ausgehende

Strahlung, die übrig bleibt, wenn man die Kathodenstrahlen durch einen Magneten zur Seite biegt, und die als $K_1$-Strahlen bezeichnet worden sind. Charakteristisch für dieselben ist, daß sie sich bei einer lumensperrenden Kathode nicht nach der Rückseite hin, sondern nur nach der Anodenseite hin ausbreiten und durch magnetische und elektrostatische Kräfte ebensowenig beeinflußt werden, wie die eigentlichen Kanalstrahlen (vergl. später).

Diese $K_1$-Strahlen sind in $H_2$ rosa, erscheinen in Luft goldgelb, was aber wahrscheinlich von den w. u. zu erwähnenden „diffusen Strahlen“ herrührt, die eine goldgelbe Farbe besitzen, während die $K_1$-Strahlen ebenso wie die eigentlichen Kanalstrahlen tatsächlich bläulich sind. Von einem vor der Kathode befindlichen Gegenstand entwerfen sie einen scharfen, schwach divergenten Schatten nach der der Kathode abgewandten Seite zu.

*Li*, *Na* und *Mg* enthaltende Substanzen erregen sie zu charakteristischem Leuchten.

Noch eine zweite Art Strahlen läßt sich in der ersten Schicht auf der Vorderseite der Kathode nachweisen, die als $S_1$-Strahlen bezeichnet worden sind. Dieselben zeigen einen stark geschweiften Verlauf nach der Glaswand zu und lassen sich schon durch einen schwächeren Magneten ablenken. Über die Richtung, in der sich dieselben bewegen, konnte bisher nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Die $S_1$-Strahlen stehen aber in enger Beziehung zu den $K_1$-Strahlen, indem z. B. die Annäherung eines Magneten die Helligkeit beider in gleicher Weise ändert.

Auch mit den eigentlichen Kanalstrahlen stehen dieselben in naher Beziehung. Eine bisweilen beobachtete leichtere Ablenkung der Kanalstrahlen durch einen schwachen Magneten ist als sekundärer Effekt aufzufassen, der darauf beruhte, daß die $S_1$-Strahlen ihre Richtung geändert haben. Aber auch diese Wirkung ist noch ein sekundärer Effekt, indem die primäre Einwirkung die Ablenkung der Kathodenstrahlen war.

Besonders deutlich bei lumensperrenden Kathoden lassen sich in dem matten, nebligen Lichte, welches die Kanalstrahlen auf der Rückseite der Kathode immer umgibt, und das die ganze Weite des Rohres ausfüllt, zwei weitere Strahlenformen unterscheiden.

Zunächst läßt sich durch geeignete Schattenobjekte eine aus regelmäßigen, geradlinigen, divergenten Strahlen bestehende Strahlung nachweisen, die unter großer Apertur, bis über 120°, von einem Schlitz oder einer Bohrung ausgeht. *Na*-Licht wird unter der Wirkung dieser Strahlung ebenso erregt, wie unter der Wirkung der Kanalstrahlen.

Ihre Farbe scheint bläulich zu sein. Dieselben werden als regelmäßige Nebelstrahlen bezeichnet.

Die von diesen Strahlen entworfenen Schattenräume, die bei tieferen Drucken lichtlos erscheinen, werden besonders bei höheren Drucken durch eine zweite Lichtform erhellt, die aus diffusen Strahlen besteht. In $H_2$ sind dieselben indessen viel schwächer als in Luft resp. $N_2$, wo sie goldgelbe Farbe besitzen. Sie entstehen wahrscheinlich durch das Auftreffen der eigentlichen Kanalstrahlen und $K_1$-Strahlen (siehe oben) auf die Gasteilchen.

Diese Strahlen sind es, welche den Eindruck erwecken, als senden die Kanalstrahlen selbst gelbes Licht aus, während dieselben in Luft tatsächlich bläulich sind. Ebenso liegen die Verhältnisse bei der ersten Schicht, die auch anfangs chamoisgelb bis goldgelb erscheint, während die Strahlen der ersten Schicht in Luft bläulich sind; erst bei tieferen Drucken, wo die Diffusion gering wird, tritt die Eigenfarbe deutlicher hervor.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Strahlenarten, vor allem die Natur der $S_1$-Strahlen, ist noch nicht genügend geklärt. Auf die $K_1$-Strahlen werden wir nochmals zurückzukommen haben.

## § 2. Entstehung der Kanalstrahlen.

Über den Ort, wo die Kanalstrahlen entspringen, stehen sich im wesentlichen zwei verschiedene Ansichten gegenüber.

Nach Goldstein sind die Öffnungen in der Kathode, die Kanäle, nicht einfach indifferente Durchlaßkanäle für eine von der Anodenseite kommende Strahlung, sondern gerade die Wände der Öffnungen sind es, die die Kanalstrahlen zustande kommen lassen. Über die Natur der Kanalstrahlen, ob materiell oder nicht materiell, wird dabei nichts ausgesagt. Die Kanalstrahlen lassen sich zurückführen auf eine Strahlenart, die bei undurchbrochenen ebenen Kathoden zur Ebene der Kathode tangential gerichtete und schwach geneigte Strahlen bildet, die vom Rande der Kathode her nach einwärts gerichtet sind und nachdem sie dieselbe überstrichen haben, auf der entgegengesetzten Seite weitergehen. Der Verlauf dieser Strahlung ist in erster Linie von der Form der Begrenzung der Kathode abhängig, denn ein gerades Randstück liefert ein wohldefiniertes Strahlenbündel, während ein kreisförmig begrenztes nur eine gleichmäßige Erhellung der Glaswand auf der Gegenseite hervorbringt.

Die Helligkeit des Strahlenbündels auf der Gegenseite läßt sich bedeutend verstärken, wenn man zwei kongruente Kathodenplatten in

einem Abstande von einigen Millimetern voneinander aufstellt und sie miteinander leitend verbindet.

Man erhält auf diese Weise z. B. mittels zweier quadratischer Platten in Wasserstoff ein helles, rosa gefärbtes vierarmiges Kreuz, welches von den Mitten der Seiten auszugehen scheint; bei fünfeckigen Platten treten die Lichtbündel dagegen, ihrer oben angedeuteten Entstehungsweise gemäß, an den Ecken aus dem Zwischenraume hervor.

Verbindet man nun weiter bei einem rechteckigen Plattenpaare ein Paar gegenüberliegender Kanten miteinander durch entsprechende Bleche, so hat man einen Spalt, aus dem nunmehr, wenn derselbe zur Kathode gemacht wird, nur noch ein Strahlenpaar in diametral entgegengesetzten Richtungen austritt; wir haben den Fall einer nichtlumensperrenden mit einem einzigen Schlitz versehenen Kathode vor uns.

Die Strahlen zeichnen ihre Bahn im Zwischenraume auf den Platten selbst auf, und es scheint die auf Oxydationsfarben beruhende Zeichnung, die von konkaven Linien begrenzt ist, darauf zu deuten, daß die von einer Seite ausgehenden Strahlen von den beiden Nachbarseiten angezogen werden.

Da die Strahlen nicht in der im ersten Augenblick von ihnen verfolgten Richtung aus dem Kanale austreten, sondern in der Tangente des letzten Elementes der Kurve, in der sie zwischen den Schlitzwänden verlaufen, so erscheint das ganze Strahlenbündel von der Schmalseite aus betrachtet divergent, von der Breitseite aus dagegen konvergent.

Wendet man nicht eckige Schlitze, sondern Bohrlöcher an, so erhält man statt der Lichtbänder runde Lichtkegel.

Gehen wir weiter zu einer lumensperrenden Kathode über, so kommt hier nur ein Lichtband zustande, und zwar dasjenige, welches von den Schlitzrändern an der Anodenseite ausgeht und sich nach der Rückseite hin ausbreitet.

Bringt man dann noch statt einer mehrere Öffnungen in der Kathode an, so hat man die Form, die für die Untersuchung der Kanalstrahlen die zweckmäßigste ist. Es ist aber wohl zu beachten, daß für eine bestimmte Plattendicke der Durchmesser der Kanäle einen gewissen maximalen Betrag nicht überschreiten darf, wenn nicht gleichzeitig auch Kathodenstrahlen auf der Rückseite der Kathode auftreten sollen. So darf z. B. bei einer Platte von 0,5 mm Dicke der Durchmesser der Kanäle höchstens $^2/_3$ mm betragen; will man dickere Bündel haben, so kann man sich damit helfen, daß man auf der Rückseite kleine zylindrische Röhrchen aufsetzt, die dann den-

selben Effekt haben, als ob gleich dicke Platten als Kathoden verwendet worden wären.

Die Kanalstrahlen konvergieren im Gegensatz zu den Kathodenstrahlen gegen die Achse einer ebenen Kathodenplatte, und zwar nimmt mit abnehmendem Druck ihre Konvergenz zu. Dieselbe ist ferner um so größer, je weiter die Ursprungsöffnungen der Strahlen von der Achse der Platte entfernt sind, vorausgesetzt, daß die Achsen der Kathodenplatte und des Rohres zusammenfallen.

Da die Kanalstrahlen von den vorderen Schlitzrändern ausgehen, so hat natürlich auch die Gestalt der Vorderseite der Kathode einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf derselben. Ist dieselbe konkav geschliffen, so konvergieren hier die Kathodenstrahlen auf der Vorderseite, während die Kanalstrahlen auf der Rückseite jetzt divergent verlaufen, dazwischen liegt der von Stark verwendete Fall, daß die Kanalstrahlen parallel verlaufen, wenn nämlich die Vorderseite geeignet konkav gestaltet ist. Bei tieferen Drucken gehen nur von den der Achse näheren Öffnungen Kanalstrahlen aus, nämlich von denjenigen, die auf der Vorderseite noch von der ersten Schicht bedeckt sind.

Fragt man nun, woraus bestehen denn die Kanalstrahlen, so sind auch hier verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, die sich zum Teil sicher als unzutreffend erwiesen haben.

Da die Kanalstrahlen von der Kathode auszugehen scheinen, so machten Riecke und Ewers die Annahme, daß die Kanalstrahlen aus positiven Metallionen der Kathode bestehen. Wie die spektralanalytische Untersuchung gezeigt hat, enthält die Lichtemission der Kanalstrahlen auch bei beliebiger Gasfüllung neben deren Spektra ebenfalls die Spektrallinien des Kathodenmetalles. Auf Grund dieser Starkschen Beobachtungen wird jener Standpunkt von Gehrcke neuerdings wieder vertreten, und zwar versucht derselbe folgende Erklärung zu geben.

Wenn die Metallteilchen der Kathode auch anfangs von derselben mit negativer Ladung fortgeschleudert werden, so müssen sie doch unmittelbar nach ihrer Loslösung von ihr infolge des Hallwachseffektes, d. h. unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes, negative Elektronen verlieren und so positiv werden. Dabei ist nicht anzunehmen, daß alle zerstäubten Teilchen dieselbe Masse und Geschwindigkeit besitzen, was später für die Erklärung des magnetischen Spektrums der Kanalstrahlen (§ 4) von Bedeutung ist.

Nach Berg sollten die Kanalstrahlen direkt von der Anode ausgehen und sich geradlinig auf die Kathode zu fortpflanzen, so daß die Kathode nur einen Teil von diesen von der Anode stammenden

Strahlen ausblendet. Nach ihm müßten die Kanalstrahlen daher eigentlich Anodenstrahlen genannt werden. Auch Bose sieht die Kanalstrahlen als Anodenstrahlen an.

Da aber eine Änderung der Lage der Anode, sogar in seitlichen Röhren, an dem Verlauf und der Beschaffenheit der Kanalstrahlen nichts ändert, so ist diese Auffassung ohne Zweifel zu verwerfen.

Dazu kommt vor allem, daß die Kanalstrahlen bei einer nicht lumensperrenden Kathode ihre Richtung im Raume stets in derselben Weise ändern, wie die Richtung der Kanalstrahlen geändert wird, so daß sie also statt mit der Anode tatsächlich mit der Kathode in engstem Zusammenhang stehen und ihr Verlauf durch sie allein bestimmt ist.

Ein weiteres Moment, welches für die Kathode als Ausgangsort für die Kanalstrahlen spricht, beruht darauf, daß von jeder undurchbrochenen Kathodenfläche in $H_2$ rosa Strahlen von analogen Eigenschaften wie die Kanalstrahlen ausgehen, und zwar nach allen Seiten; dieselben werfen nach dem Ablenken der Kathodenstrahlen durch einen Magneten einen scharfen schwach divergenten Schatten von Gegenständen, die sich vor der Anode befinden, auf die Glaswand.

Es sind dieses die von Goldstein als $K_1$-Strahlen bezeichneten Strahlen, von denen oben schon die Rede war. Wenn die letzteren auch nicht so intensiv sind, wie die eigentlichen Kanalstrahlen, so ist dieses erklärlich, da die $K_1$-Strahlen durch das Feld vor der Kathode verzögert werden.

Bringt man einer undurchbrochenen Kathode gegenüber in der Mitte der Röhre eine durchbrochene Anode an, so gehen die soeben besprochenen, den Kanalstrahlen analogen $K_1$-Strahlen durch die Schlitze der Anode hindurch, die dann als Schattenobjekt wirkt. Dieselben haben also, wie hiermit von neuem gezeigt worden ist, mit der Anode direkt nichts zu tun.

Nach dieser ersten Auffassung, die wir soeben kennen gelernt haben, ist also der Ausgangspunkt der Kanalstrahlen an der Kathode zu suchen. Wir wollen nun auch die zweite, dieser ersten diametral gegenüberstehende Ansicht, die von Villard, Wehnelt, Stark u. a. vertreten wird, kennen lernen. Nach ihr entspringen die Kanalstrahlen nicht direkt an der Kathode und breiten sich von hier aus nach rückwärts aus, sondern sie werden in einer gewissen Entfernung vor der Kathode gebildet und bewegen sich anfänglich auf die Kathode zu, die sie dann, wenn dieselbe mit kleinen Öffnungen versehen ist, durchdringen. Zunächst handelt es sich nun darum, auch für diese Ansicht Belege anzuführen und vor allem den Ort zu bestimmen, wo die Kanalstrahlenteilchen entstehen.

Zur Entscheidung dieser Fragen sind von Wehnelt sehr interessante Untersuchungen angestellt worden.

Bringt man einen festen Körper, gleichgültig ob Leiter oder Dielektrikum, im Kathodendunkelraume irgendwo an, so wirkt derselbe als Schirm und wirft einen senkrechten Schatten auf die Kathode, indem ein etwas vergrößertes verwaschenes Bild desselben entsteht; der Abstand zwischen Schirm und Kathode ist hierbei ohne Einfluß auf die Erscheinung, solange der Schirm sich nur im Dunkelraume befindet. Gleichzeitig beobachtet man, daß nur von den nicht im Schatten liegenden Stellen Kathodenstrahlen ausgehen.

Befindet sich der Schirm dagegen außerhalb des Dunkelraumes in der negativen Glimmschicht, so ist keine Wirkung auf die Kathode, also kein Schatten, zu bemerken.

In der Nähe der Grenze des Dunkelraumes gegen die negative Glimmschicht ist der Schatten nur undeutlich ausgebildet.

Beobachtet man gleichzeitig die Vorgänge auf der Rückseite der Kathode, so zeigt sich, daß immer nur die Kanäle Kanalstrahlen aussenden, welche auf der Vorderseite von der ersten Schicht bedeckt sind, die also nicht im Schatten liegen.

Diese Beobachtungen lassen folgende Erklärung für die Entstehung und den Verlauf der Kanalstrahlen zu.

Unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen findet in der negativen Glimmschicht Ionisierung des Gases statt. Die hier gebildeten positiven Ionen erlangen unter dem Einfluß des Kathodenfalles eine beträchtliche Geschwindigkeit, die sie in den Stand setzt, unmittelbar vor der Kathode nun selbst das Gas zu ionisieren (erste Schicht); wenn die Kathode mit Öffnungen versehen ist, so bleiben die positiven Ionen infolge der erworbenen kinetischen Energie nicht an der Kathode liegen, sondern wenn sie gerade an der Stelle einer Öffnung ankommen, so behalten sie ihre Geschwindigkeit und ihre Richtung bei und fliegen durch dieselbe hindurch, auf der Rückseite die Kanalstrahlen bildend. Befindet sich irgendwo im Dunkelraume ein Schirm, so verhindert derselbe, daß die positiven Ionen an den betreffenden Stellen zur Kathode gelangen, und hier durch Ionisierung die erste Schicht bilden. Es fehlen also an den geschirmten Stellen sowohl die erste Schicht, wie die Kanalstrahlen. Befindet sich der Schirm in der negativen Glimmschicht, so findet zwischen demselben und der Kathode schon Ionisierung statt, so daß die erste Schicht und die Kanalstrahlen sich jetzt ausbilden können.

Auch aus dem Nachweis des Doppler-Effektes an den Kanalstrahlen

in der ersten Kathodenschicht (Stark, Paschen) ist zu folgern, daß bereits in verschiedenen Querschnitten vor der Kathode Kanalstrahlen vorhanden sind und mit wachsender Geschwindigkeit auf die Kathode zu sich bewegen.

Die Kanalstrahlen entstehen also nach dieser Ansicht an der Grenze des Dunkelraumes gegen die negative Glimmschicht oder allgemeiner in dem Gase vor der Kathode.

Wenn auch in neuester Zeit diese zweite Ansicht sich immer mehr Anhänger erwirbt, so ist die erste doch auch mit aufgenommen worden, da auch sie als Arbeitshypothese durchaus nicht ohne weiteres als veraltet angesehen werden darf.

Als primäre, die Kathodenstrahlen erst auslösende Strahlung werden in neuester Zeit die positiven Ionen angesehen, wie in § 6 noch genauer ausgeführt werden wird.

Kathodenstrahlen können also nur von den von den positiven Ionen getroffenen Stellen der Kathode ausgehen.

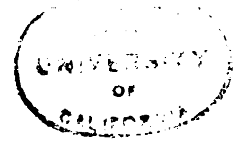
### § 3. Lumineszenz und chemische Wirkungen.

Im Gegensatz zu den Kathodenstrahlen, die die Glaswand des Entladungsrohres, auf die sie treffen, zur hellen Fluoreszenz erregen, ist das Fluoreszenzerregungsvermögen der Kanalstrahlen nur ein sehr geringes. Sie erregen die Glaswand, wie überhaupt alle Natrium enthaltenden Verbindungen, zu goldgelbem Licht; lithiumhaltige Substanzen fluoreszieren unter ihrem Einfluß rot, magnesiumhaltige grün. Spektroskopisch untersucht tritt in allen Fällen das Linienspektrum deutlich hervor; so zeigt z. B. das Fluoreszenzlicht der Glaswand deutlich die $D$-Linie.

Da es mitunter schwierig ist, zu entscheiden, ob eine Leuchterscheinung bei Entladungen in evakuierten Glasgefäßen auf einem Leuchten einer dünnen Wandschicht des Gases oder auf einem Leuchten der Innenwand des Glases beruht, hat Goldstein folgendes Kriterium angegeben und auch begründet: leuchten in einem Entladungsrohre gasförmige Teilchen, so erblickt man den Umriß des Leuchtens im Innern des Rohres. Leuchtet aber die innere Glaswand, so erscheint oft statt der Innenwand die Außenwand leuchtend.

Bei den Kanalstrahlen erscheint das Leuchten mit goldgelbem Licht, welches die $D$-Linie zeigt, stets an der Innenwand, da es von vergastem Natrium herrührt. Die Kathodenstrahlenfluoreszenz erscheint dagegen stets außen.

Das Leuchten des von den Kanalstrahlen getroffenen Körpers wird indessen bald schwächer. Durch Erwärmen wird aber der Glas-





wand ihre Leuchtfähigkeit auf kurze Zeit wiedergegeben. Bei pulverförmig angewandten Substanzen kann man durch Schütteln frische Teile an die Oberfläche bringen, die dann wieder relativ hell leuchten.

Das Auftreten des Linienspektrums, z. B. des Natriums beim Chlornatrium, läßt vermuten, daß unter dem Einfluß der Kanalstrahlen das Metall entweicht, während unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen wahrscheinlich das Chlor freigemacht wird.

Wien untersuchte weiter den Einfluß der Kanalstrahlen auf verschiedene Metalloxyde und fand, daß dieselben sehr verschieden fluoreszieren können. So leuchteten z. B.

| | | |
|---|---|---|
| *Al*-Oxyd | durch Verbrennen erhalten: | braun, grün, blau. |
| *Mg*-Oxyd | „ „ „ | rot. |
| *Cd*-Oxyd | „ „ „ | grünlich. |
| *Zn*-Oxyd | „ „ „ | sehr intensiv grün. |

Hierbei war eine Verschiedenheit der Fluoreszenz bei $H_2$ oder $O_2$-Füllung nicht zu bemerken.

Die Lichterscheinung ließ aber wieder sehr schnell nach, wobei jetzt $O_2$ entwickelt wurde, der das Vakuum bald verschlechterte. Durch Schütteln oder elektrostatische Ablenkung konnten auch hier frische Teile den Kanalstrahlen ausgesetzt werden, die dann wieder hell leuchteten. Eine Farbenveränderung der bestrahlten Substanz war im allgemeinen nicht zu bemerken, nur Zinkoxyd erlitt eine bleibende Veränderung seines Aussehens, indem es gelblich wurde.

Waren die Oxyde nicht durch Verbrennen erhalten, sondern auf nassem Wege dargestellt, so zeigten sie keine Spur von Fluoreszenz.

Wien versucht seine Beobachtungen mit Hilfe der Annahme zu erklären, daß bei der Verbrennung sich höhere hypothetische Oxyde gebildet haben, die bei der Bestrahlung unter Sauerstoffabgabe sich in niedere Oxyde verwandeln sollen und dabei leuchten.

Das Zinkoxyd wurde von Tafel noch eingehender untersucht, welcher ebenfalls fand, daß dasselbe feucht hergestellt und nur schwach geglüht auch nur schwach fluoresziert. Wurde dasselbe längere Zeit bestrahlt und während der Bestrahlung öfter umgeschüttelt, so nahm dasselbe sogar eine durch und durch gelblichbraune Färbung an.

Eine gleiche Färbung erhielt auch das durch Oxydation von chemisch reinem *Zn* im *O*-Strome dargestellte Zinkoxyd, wenn es unter starkem Drucke zerrieben wurde. Unter der Einwirkung der Kanalstrahlen fluoreszierte es dann ebenfalls nicht mehr.

Zur Erklärung des Gelbwerdens wurde die Annahme gemacht, daß dasselbe lediglich auf einer Druckwirkung (bis 20000 Atmosph.)

beruht. Eine Erwärmung konnte nicht die Ursache sein, da beide Gelbfärbungen (Druck, Kanalstrahlen) durch Glühen wieder verschwinden. Die Fluoreszenzfähigkeit bleibt aber zurück gegenüber der von frisch dargestelltem Zinkoxyd.

Die Wirkung der Kanalstrahlen sollte also auf einer Druckwirkung beruhen, indem das durch Glühen dargestellte $ZnO$ eine weniger dichte Form darstellt, als das durch Stoß umgewandelte. Die Fluoreszenz wäre dann auch hier nur eine Begleiterscheinung der Umwandlung des Zinkoxyds in eine andere hypothetische Modifikation.

Diese Frage ist von G. C. Schmidt neuerdings ohne Annahme hypothetischer Oxyde oder Modifikationen in der Dichte der betreffenden Substanz geklärt worden.

Nach Schmidt werden ebenso, wie bei den Kathodenstrahlen, auch von den Kanalstrahlen von den anorganischen Körpern nur solche zu lebhaftem Leuchten erregt, welche feste Lösungen bilden.

Es ließ sich nämlich zeigen, daß reines $Al$-Oxyd nicht fluoresziert; nach Zusatz von 1:10000 Chromoxyd trat eine intensiv rote Fluoreszenz auf, und zwar erst nach dem Glühen. Spuren von $Cu$ in $Al$-Oxyd geben eine grüne, größere Mengen eine blaue Fluoreszenz, aber immer erst nach dem Glühen der Fällung; das oben erwähnte Wiensche $Al$-Oxyd muß also $Cu$-haltig gewesen sein.

Reines $ZnO$ leuchtet gerade so wie reines $CdO$, selbst nach langem Glühen nicht, dagegen zeigt die feste Lösung von $CdO$ in $ZnO$ eine lebhafte gelbe oder gelbgrüne Fluoreszenz.

Sowohl beim Fällen, wie beim Verbrennen entstehen also keine festen Lösungen, indem sich im letzteren Falle z. B. die $ZnOCdO$-Moleküle nur nebeneinander niederschlagen resp. absetzen. Erst durch das intensive Glühen werden dieselben beweglicher, so daß sie sich durchdringen und eine feste Lösung bilden, die dann die Lumineszenzerscheinungen deutlich zeigt.

Die Abnahme der Fluoreszenzfähigkeit unter der Einwirkung der Kanalstrahlen beruht auf der Zersetzung des gelösten Körpers, also beim $ZnO$ auf der Zersetzung des $CdO$.

Es ist nämlich eine ganz charakteristische Eigenschaft der Kanalstrahlen, kräftige chemische Wirkungen herbeizuführen.

So üben dieselben je nach dem Gasinhalte bei Wasserstofffüllung eine reduzierende, in Sauerstoff und Luft eine oxydierende Wirkung aus, indem sie den $H_2$ und $O_2$ spalten und diese in statu nascendi wirken; eine von den Kanalstrahlen getroffene blanke Kupferplatte ist in Luft in kurzer Zeit oxydiert.

Arnold konnte keine Einwirkung auf eine in Papier eingewickelte photographische Platte konstatieren.

Precht erhielt dagegen eine Einwirkung bei sehr langer Exposition.

Bemerkenswert ist auch die Erscheinung, daß ein durch einen Golddraht als Kathode erzeugter Goldspiegel an den von den Kanalstrahlen getroffenen Stellen immer dünner wird und schließlich ganz verschwindet.

Eine andere Beobachtung, die auch auf der chemischen Reaktionsfähigkeit der Kanalstrahlen beruht, machte Zehnder.

Läßt man Celloidinpapier von Kathoden- oder Kanalstrahlen bestrahlen, so wird dasselbe unter ihrer Einwirkung zunächst braun. Das Papier ist aber hierdurch für Lichtwirkungen unempfindlicher geworden, indem bei geeigneter anfänglicher Abblendung auf dem Papier nach der Belichtung ein Negativ des vorher durch die Kathodenstrahlen allein erzeugten positiven Bildes entsteht. Auch die Oberflächenfarbe ist nach der Lichtbestrahlung eine andere geworden, da die auch von den Kathoden- und Kanalstrahlen getroffenen Stellen intensiver spiegeln, als die nur belichteten.

## § 4. Ladung, magnetische und elektrostatische Ablenkung.

Wir kommen nun zu einer sehr wichtigen Frage, ob die Kanalstrahlen elektrisch geladen sind, und von welchem Vorzeichen die Ladung ist, falls eine solche sich ergeben sollte. Nach Villard sind die Kanalstrahlen nicht geladen, sondern der Strom positiver materieller Teilchen (afflux cathodique), der sich auf die Kathode zu bewegt, verliert seine Ladung beim Durchdringen der Kathode.

Wien fand dagegen, daß dieselben eine positive Ladung mit sich führen, indem eine von den Kanalstrahlen getroffene Elektrode positive Ladung erhielt. Eine bewegte elektrische Ladung mußte dann aber sowohl magnetischen wie elektrostatischen Einflüssen gegenüber sich in ganz bestimmter Weise verhalten.

Die Kanalstrahlen hatten sich zwar zunächst nicht allzu starken Magnetfeldern gegenüber als völlig indifferent erwiesen, indem sich keine Ablenkung bemerkbar machte. Erst Wien gelang es, nachzuweisen, daß dieselben sowohl magnetisch wie auch elektrostatisch, wenn auch nur äußerst schwach, ablenkbar sind, und zwar genau in dem Sinne wie positiv geladene Massenteilchen, deren Masse etwa von der Größe eines chemischen Atomes ist. Dieselben erfahren aber nicht alle eine gleich starke Ablenkung, sondern sie bestehen aus einem Gemisch verschieden stark ablenkbarer Strahlen bei jeder beliebigen Gasfüllung.

Während die elektrostatische Ablenkung ohne große Mühe erhalten wurde, war die magnetische Beeinflussung sehr viel schwieriger zu konstatieren, da die Entladung selbst durch die starken magnetischen Kräfte beeinflußt wird; die Störungen wurden indes dadurch beseitigt, daß eine Eisenkathode verwendet wurde, und der Teil des Rohres, in dem die Entladung vor sich ging, ebenfalls durch Eisen geschirmt wurde.

Zur Charakterisierung der Natur der Kanalstrahlen bestimmte Wien das Verhältnis der Ladung $e$ eines Kanalstrahlenteilchens zu seiner Masse $m$, die sogenannte „spezifische Ladung $e/m$". Die Messungen ergaben dann gleichzeitig auch die Geschwindigkeit $v$ der Teilchen.

Wiens Messungen beruhen, wie dieses von J. J. Thomson zuerst bei den Kathodenstrahlen ausgeführt war, auf einer Kombination der magnetischen Ablenkung mit der elektrostatischen, resp. der Anwendung des beschleunigenden Feldes oder der von den Teilchen beim Auftreffen als Wärme abgegebenen Energie (vgl. § 5) im Verhältnis zur transportierten Elektrizitätsmenge.

Anfänglich schwankten die Werte für $\frac{e}{m}$ zwischen 36360 und 10. Als die Versuche unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln wiederholt wurden, wobei die Feuchtigkeit mit flüssiger Luft und sublimierter Phosphorsäure entfernt wurde, wurde als Maximalwert 9000 abs. Einheit. erhalten.

Dieses ist nahezu der gleiche Wert, wie er für Wasserstoffionen bei der Elektrolyse erhalten wird, so daß die Kanalstrahlen nach Wien wahrscheinlich aus $H$-Ionen bestehen, die aus Spuren von stets im Gasinhalte vorhandener Feuchtigkeit stammen.

Im äußersten Vakuum fehlen die Kanalstrahlen vollständig, wohl aber lassen sich immer noch Kathodenstrahlen nachweisen.

Die Geschwindigkeit wurde zu rund $1{,}5 \cdot 10^8$ cm/sec bei 30000 Volt Kathodenspannung bestimmt und war in $H_2$ konstant, in Luft ergab sie sich mit zunehmender Ablenkung der Strahlen kleiner.

In $O_2$ wurden nahezu die gleichen Werte wie in $H_2$ erhalten, sowohl für $\frac{e}{m}$, als auch für $v$.

Daß die Kanalstrahlen auf ihrer Bahn sich beschleunigen lassen, wurde daraus geschlossen, daß die Fluoreszenzwirkung durch Anbringen einer negativ geladenen durchbohrten Platte nahe der Kathode auf ihrer Rückseite verstärkt werden konnte, bei positiver Ladung derselben dagegen abnahm.

Mie (Ann. d. Phys. 13, 669, 1904) und Stark haben früher die

folgende Erklärung für die verschiedene Ablenkbarkeit der Kanalstrahlen gegeben.

Die positiven Kanalstrahlenteilchen haben nur 1 Elementarquantum verloren. Sie nehmen aber an verschiedenen Stellen ihrer Bahn ein Elektron auf und gehen dann, den elektrischen und magnetischen Einflüssen entzogen, in der Tangente der augenblicklichen Bahnrichtung weiter und erwecken so den Anschein, als seien sie verschieden weit durch das Feld abgelenkt.

Wien ist mit dieser Annahme einer Neutralisation der Ladung nicht einverstanden, da es ihm selbst mit Hilfe sehr starker Magnetfelder nicht gelungen ist, die auf eine mit geerdeter Schutzhülse umgebene Elektrode übertragene positive Elektrizität durch Ablenkung der Kanalstrahlen auf weniger als $^1/_4$ bis $^1/_5$ ihres anfänglichen Wertes herabzusetzen, während dieselbe ganz hätte aufhören müssen, wenn die nur wenig oder gar nicht abgelenkten Strahlen tatsächlich keine freie Ladung mehr besessen hätten. In diesen Versuchen ist freilich nicht auf eine durch das Auftreffen der Strahlen hervorgerufene Ausstrahlung negativer Teilchen Rücksicht genommen (§ 6).

Wien nimmt schließlich die Bildung großer Molekülkomplexe an. Aus der unteren Grenze für $\frac{e}{m} = 15,5$ berechnet sich ein Molekulargewicht von 650. Dieser Wert würde denen der gewöhnlichen Moleküle nahestehen. Wenn nicht gerade Verunreinigungen aus der Glaswand und den Elektroden an ihrer Bildung mitgewirkt haben, sagt Wien, so können die Kanalstrahlenteilchen vielleicht labile Gebilde vorstellen, die beim Auftreffen auf die Glaswand wieder zerfallen.

Da die am stärksten abgelenkten Kanalstrahlen schon das mögliche Maximum an Geschwindigkeit besitzen, indem die von ihnen durchlaufene Spannungsdifferenz gleich der Elektrodenspannung ist, so läßt sich die verschiedene Ablenkbarkeit nicht durch verschiedene Geschwindigkeiten erklären.

In dem Dopplereffekt werden wir später ein wichtiges Hilfsmittel für die Erforschung der Natur der Kanalstrahlen erkennen, und mit seiner Hilfe wird sich eine ungezwungene Erklärung des magnetischen Spektrums ergeben.

Während die bisher besprochenen Kanalstrahlen eine große Geschwindigkeit besaßen infolge des immerhin recht hohen Kathodenfalls einer gewöhnlichen Entladungsröhre (Wien verwendete Spannungen bis 30000 Volt), vermochte Wehnelt durch Überziehen eines Teiles einer Platinkathode mit Calciumoxyd schon bei 50 Volt sehr langsame Ka-

thodenstrahlen, sogenannte 50-Voltstrahlen zu erzeugen, wenn das Platinblech glühte. Bei durchlöcherter Kathode traten gleichzeitig langsame Kanalstrahlen auf, die aber sehr diffus verliefen, so daß genaue Messungen bisher an ihnen noch nicht vorgenommen sind. Dieselben werden aber jedenfalls für die genaue Bestimmung von $\frac{e}{m}$ noch einmal von großer Bedeutung werden, da dieselben sich magnetisch und elektrostatisch leicht ablenken lassen.

Auch Stark hat eine Anordnung beschrieben,. die es gestattet, beliebig langsame Kanalstrahlen zu erhalten.

Im sekundären negativen Glimmlicht fehlt unter Umständen die erste Schicht, nämlich wenn bei niederen Drucken der Dunkelraum an einer Querkathode die Gefäßwände dann erreichen würde, wenn er bei Abwesenheit des primären Stromes sich überhaupt ausbilden könnte. Die mittlere freie Weglänge der positiven Ionen ist dann zu groß, als daß an der Oberfläche der Querkathode neutrale Gasteilchen ionisiert werden; die erste Schicht kommt dann gerade nicht zur Ausbildung.

Bringt man nun aber Kanäle in der Querkathode an, so tritt das gelbe Leuchten der Kanalstrahlen hinter der Kathode tatsächlich wieder auf. Auch auf diese Weise lassen sich schon Kanalstrahlen von etwas über 50 Volt in den kräftefreien Gasraum leiten, die ebenfalls noch nicht eingehender untersucht sind.

## § 5. Energie der Kanalstrahlen.

Daß die Kanalstrahlen eine beträchtliche Energie transportieren, beobachtete zuerst Arnold, da ein in den Gang derselben gebrachtes Thermometer in kurzer Zeit um mehrere Grade stieg.

Quantitative Versuche wurden darauf zunächst von Ewers ausgeführt, der ihre Energie kalorimetrisch bestimmte und durch Kombination mit der übertragenen Elektrizitätsmenge unter der Annahme des bekannten Wertes für $\frac{\varepsilon}{m} = 6 \cdot 10^3$, wie er für die $\alpha$-Strahlen sich ergeben hatte, die Geschwindigkeit der Kanalstrahlenteilchen berechnete. Die so erhaltenen Werte waren mit dem Wienschen, auf anderem Wege erhaltenen, gut verträglich, indem eine Umrechnung auf 30000 Volt Elektrodenspannung einen Wert für die Geschwindigkeit von $1{,}3 \cdot 10^8$ cm/sec ergab. Wien hatte für $\frac{\varepsilon}{m} = 7545$, und $v = 1{,}5 \cdot 10^8$ cm/sec bei 30000 Volt erhalten. Wie aber die neuesten Untersuchungen, vor allem der Dopplereffekt (siehe später § 8) gezeigt haben, ist es durchaus nicht, selbst nicht bei Wasserstoffüllung, erlaubt, für $\frac{\varepsilon}{m}$ den Wert für

die $\alpha$-Strahlen anzunehmen, obgleich die beiden Werte hier sehr nahe beieinander liegen; man hat vielmehr in jedem Falle erst spektroskopisch genau zu untersuchen, mit was für Strahlen man es zu tun hat und darnach dann das $\frac{e}{m}$ zu wählen. Es ergeben sich dann naturgemäß für die verschiedenen Strahlen auch ganz verschiedene Geschwindigkeiten.

Von den Eigenschaften der Kanalstrahlen in verschiedenen Gasen ist zunächst zu erwähnen, daß die Ausbildung der Kanalstrahlen in engem Zusammenhang mit der molekularen Weglänge des Füllgases steht; je größer die mittlere freie Weglänge eines Gases ist, bei um so höheren Drucken bilden sich in demselben schon merkliche Kanalstrahlen aus. Bei gleichen mittleren freien Weglängen ist auch die Ausbildung derselben die gleiche. Dabei ist ihre Entwicklung in ihrer Abhängigkeit vom Druck vom Kathodenmateriale vollkommen unabhängig.

Wien verwendete später bei seinen schon oben erwähnten Energiemessungen an den Kanalstrahlen das Bolometer.

In neuerer Zeit hat bei den den Kanalstrahlen in verschiedener Hinsicht nahe verwandten $\alpha$-Strahlen der radioaktiven Substanzen eine Größe eine besondere Bedeutung erlangt, nämlich ihre Flugweite oder Ionisierungsweite. Es ist dieses die Entfernung von dem Ausgangspunkt der $\alpha$-Strahlen aus, bis zu welcher die $\alpha$-Strahlen sich durch ihre Wirkung nachweisen lassen.

Ganz analog hat schon Ewers vor einer Reihe von Jahren bei den Kanalstrahlen in $H_2$, $N_2$ und $CO_2$ eine ganz bestimmte Flugweite konstatieren können, die z. B. für Wasserstofffüllung bei 0,261 mm $Hg$ und einer Elektrodenspannung von etwa 500 Volt sich zu 4 cm ergab. In $N_2$ wurde die gleiche Flugweite bei 0.141, in $CO_2$ bei 0,094 mm $Hg$ gefunden.

Die Geschwindigkeit der Teilchen rechnet sich für $H_2$-Füllung aus der Elektrodenspannung und $\frac{\varepsilon}{m} = 9654$ nach der Formel $v = \sqrt{2 \cdot \frac{\varepsilon}{m} V}$ zu $3{,}1 \cdot 10^7$ cm/sec. Rechnet man die Flugweite für Atmosphärendruck und eine Geschwindigkeit von $1{,}65 \cdot 10^9$ cm/sec, um sie mit den für die $\alpha$-Strahlen erhaltenen Werten vergleichen zu können, um, so erhält man, da die Absorption umgekehrt proportional der Gasdichte und dem Quadrat der Geschwindigkeit stattfindet, das überraschende Resultat, es wäre die Flugweite der Kanalstrahlen in Wasser-

stoff unter den neuen Verhältnissen 3,9 cm, ein Wert, der gerade in dem Bereich der Flugweiten der bekannten $\alpha$-Strahlen liegt. Es müssen also die Kanal- und $\alpha$-Strahlen ganz ähnlicher Natur sein. Auf diese Verhältnisse bei den $\alpha$-Strahlen wird später noch genauer eingegangen.

Die von den Kanalstrahlen als Wärme abgegebene Energie beträgt rund 15 Proz. von der dem Rohre zugeführten elektrischen Energie.

Der Energieverlust der Kanalstrahlen bei der Absorption im Gasraume findet unter Ionisation des Füllgases statt, wenn ihre Geschwindigkeit über 300—500 Volt beträgt; denn im Rohre isoliert angebrachte Elektroden behalten unter diesen Verhältnissen weder positive noch negative Ladung, wenn sie von Kanalstrahlen getroffen werden, oder Kanalstrahlen in ihrer Nähe verlaufen.

## § 6. Sekundärstrahlen, Reflexion.

Während die Erzeugung von Sekundärstrahlen bei den Kathoden- und Röntgenstrahlen schon lange nachgewiesen ist, wurde erst im Verlaufe des letzten Jahres, und zwar zuerst von J. J. Thomson, darauf auch von Füchtbauer gezeigt, daß auch die Kanalstrahlen beim Auftreffen auf eine Metalloberfläche Elektronen, d. h. eine negative Sekundärstrahlung auslösen. Gerade für die Verschiedenheit des normalen Kathodenfalls bei demselben Gase und verschiedenem Kathodenmateriale ist diese Beobachtung von hervorragender Bedeutung. Dasjenige Metall, welches den kleinsten Kathodenfall hat, zeigt die größte negative Sekundärstrahlung.

Die Sekundärstrahlung hängt beim Aluminium wesentlich von der Richtung ab, in der die Kanalstrahlen auf die Platte fallen. Bei schiefer Stellung der letzteren war die negative Sekundärstrahlung oft über doppelt so groß, als bei senkrechter, während beim Kupfer dieses Verhalten nur ganz schwach bemerkbar war.

Die untersuchten Metalle *Pt*, *Ag*, *Cu*, *Zn*, *Al* liefern alle bei hohen Spannungen bis 30000 Volt starke negative Sekundärstrahlen. Aluminium erzeugt mit 280—300 Proz. die stärksten, Platin mit etwa 100 Proz. die schwächsten Sekundärstrahlen. Die Reihenfolge in der Stärke der Strahlung ist dabei dieselbe wie die der Voltaschen Spannungsreihe.

Die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen ergab sich zu 3,2 bis $3{,}6 \cdot 10^8$ cm/sec, und zwar ist dieselbe unabhängig sowohl von der Geschwindigkeit der einfallenden Kanalstrahlen als auch von der Gasfüllung. Diese Geschwindigkeit ist dieselbe, wie die der durch Kathodenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen.

Bei kleineren Spannungen wird diese Wirkung von einem anderen Effekt, der zwar immer vorhanden ist, der hier aber mehr hervortritt, zum Teil verdeckt, nämlich der Reflexion der Kanalstrahlen, worunter die Fortführung positiver Elektrizität nach der Vorderseite der Platte verstanden wird. So zeigen bei etwa 4000 Volt nur noch *Zn* und *Al* negative Sekundärstrahlung, während *Pt*, *Ag* und *Cu* hier positive Reflexion zeigen. Wurden mit Hilfe eines Magneten die negativen Sekundärstrahlen zur Seite gebogen, so blieben die reflektierten Kanalstrahlen unbeeinflußt zurück und waren der Beobachtung zugängig. *Pt*, *Ag* und *Cu* lieferten auf diese Weise eine Reflexion, die etwa 10 Proz. des Kanalstrahlenstromes betrug. Bei kleineren Spannungen bis zu etwa 600 Volt erreichte die Reflexion bei *Pt*, *Ag*, *Cu* sogar eine Höhe von 40—50 Proz.

Auch mit Hilfe des Dopplereffektes (siehe später § 8) konnten Hermann und Kinoshita an den einwertigen Wasserstoffionen, und zwar an den Linien $H_\beta$, $H_\gamma$ und $H_\delta$ aus der Intensitätsverteilung konstatieren, daß die Ionen nach dem Auftreffen auf die Glaswand reflektiert werden. Nach der violetten Seite der scharfen Ruhelinie folgt wie gewöhnlich zunächst auf dem Spektrogramm ein Intensitätsminimum, darauf ein breiter Streifen, der herrührt von den auf den Spalt zulaufenden Kanalstrahlenteilchen.

Nach Rot hin tritt aber nun ein Spiegelbild dieses Effektes auf, und zwar in verkürztem Maßstabe, d. h. zunächst folgt wieder ein weniger ausgesprochenes Intensitätsminimum, und darauf ein schmälerer und weniger intensiver Streifen als oben. Dieser letzte Effekt rührt von der Reflexion der Kanalstrahlen am Ende der Röhre her. Die Ausmessung des Spektrogrammes ergab, daß das Kanalstrahlenteilchen nach der Reflexion noch 35—18 Proz. seiner ursprünglichen Energie besitzt (Stark).

Daß auch eine Zerstreuung der Kanalstrahlen im Gasinnern stattfindet, wird aus dem Vergleich der Spektrogramme der Wasserstoffkanalstrahlen sowohl in $H_2$ bei verschiedenen Drucken, als auch in $N_2$ und $CO_2$ geschlossen.

Bei höherem Gasdruck erscheint nämlich die senkrecht zu ihrer Translationsrichtung aufgenommene intensive Wasserstofflinie von einem weniger intensiven Nebel umgeben. Derselbe verblaßt allmählich mit abnehmendem Gasdruck und ist bei tiefen Drucken vollkommen verschwunden. Dieser Nebel, welcher die Wasserstofflinien auf dem Spektrogramm auf beiden Seiten umgibt, rührt von Kanalstrahlenteilchen her, die mit Wasserstoffmolekülen zusammengestoßen und an ihnen so-

wohl auf den Beobachter zu als auch von ihm weg reflektiert worden sind, und die den Dopplereffekt sowohl für ein sich näherndes, als auch ein sich entfernendes Objekt zeigen.

Untersucht man das von den Wasserstoffkanalstrahlen in $N_2$ und $CO_2$ erhaltene Spektrogramm, so findet man, daß, je größer auch hier die Dichte des betreffenden Gases ist, um so weniger die Intensitätsmaxima und -minima voneinander zu unterscheiden sind. Bei $CO_2$-Füllung waren die Kontraste sogar überhaupt nicht mehr erkennbar. Erst bei sehr tiefem Vakuum, wo auch die Absorption nur gering ist, erwies sich die Erscheinung von der Gasfüllung als unabhängig.

Gleichzeitig mit der Zunahme der Zerstreuung nimmt der größte Betrag der Abweichung des Dopplereffektes gegenüber der Ruhelinie ab.

Nach Thomson sind nun, wie auch schon Wehnelt festgestellt hat, das Primäre bei einer Entladung die positiven Ionen, die auf die Kathode zufliegen. Dieselben lösen erst, wenn sie auf die Kathode aufprallen, die Kathodenstrahlen zunächst als solche sekundäre Strahlen aus, die unter dem Einflusse des Kathodenfalles ihre große Geschwindigkeit erlangen, und ihrerseits durch Ionisierung in der negativen Glimmschicht für den notwendigen Nachschub von positiven Ionen sorgen, um die regelmäßige Entladung aufrecht zu erhalten.

## § 7. Spektrum.

Über das von den Kanalstrahlen ausgesandte Licht liegen die folgenden spektroskopischen Untersuchungen vor.

E. Goldstein fand, daß die Kanalstrahlen in allen untersuchten Fällen zwar von demselben Gase gebildet werden, das auch das übrige Kathodenlicht erzeugt, daß aber doch gewisse Unterschiede vorhanden sind, die beim Sauerstoff am größten sind. Während nämlich hier die dritte Schicht des Kathodenlichtes das Bandenspektrum liefert, zeigen die Kanalstrahlen, ebenso wie die erste Schicht des Kathodenlichtes, von den beiden Linienspektren des Sauerstoffs dasjenige, welches nur aus 4 Linien besteht. Die Natur des Kathodenmetalls ließ dagegen keinen Einfluß auf das Spektrum der Kanalstrahlen erkennen.

Auch Wüllner untersuchte das Spektrum der Kanalstrahlen und fand, daß dasselbe einen Teil des vollständigen Spektrums der in dem Rohre vorhandenen Gase enthielt, welches das positive Büschellicht zeigt. Beim $O_2$ sind die Banden kaum sichtbar, dagegen treten hier eine Reihe von hellen Linien auf, die im Kathodenstrahlenspektrum nicht auftreten. In $H_2$ zeigen die Kanalstrahlen die Linien $H_\alpha$, $H_\beta$, $H_\gamma$ auf schwach beleuchtetem Hintergrunde.

## § 8. Dopplereffekt.

In ein ganz neues Stadium sind unsere Kenntnisse über die Kanalstrahlen getreten durch den Nachweis des Dopplereffektes bei denselben durch J. Stark, auf den dieser schon 1902 als auf einen für die Erforschung der Natur der elektrischen Entladungen sehr wichtigen Faktor in seinem Buche, die Elektrizität in Gasen, S. 447 und 457, hinweist, den derselbe aber erst 1905 tatsächlich bei den Kanalstrahlen beobachtet hat.

Wie oben mitgeteilt, ist das Kanalstrahlenspektrum vornehmlich ein Linienspektrum. Da nun die Kanalstrahlen, wie sich aus der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung ergeben hat, aus schnell bewegten, positiv geladenen Atomen bestehen, so macht Stark die erste Annahme, daß von den positiven Atomionen eines chemischen Elementes dessen Linienspektrum herrührt, daß dieselben die „Träger“ des Linienspektrums sind. Wegen der großen Geschwindigkeit, die die positiven Atomionen in den Kanalstrahlen besitzen, müssen dann sämtliche Linien den Dopplereffekt zeigen.

Bezeichnet $\lambda_n$ die Wellenlänge einer Linie, wenn sie senkrecht zur Richtung der Kanalstrahlen beobachtet wird, $\lambda_p$ die Wellenlänge derselben Linie, wenn sie parallel den Kanalstrahlen beobachtet wird, derart, daß die Kanalstrahlen auf den Beobachter zu sich bewegen, ist $v$ die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, $c$ die des Lichtes, so ist nach dem Dopplerschen Prinzip

$$\lambda_n - \lambda_p = \lambda_n \frac{v}{c}, \tag{a}$$

es muß also jede „bewegte“ Linie $\lambda_p$ gegen die ruhende $\lambda_n$ nach dem Violetten verschoben erscheinen.

Die Größe $\frac{\lambda_n - \lambda_p}{\lambda_n}$ muß für alle Linien, die von einem und demselben Träger (Kanalstrahlenteilchen, positives Atomion) ausgehen, denselben Wert haben.

Da aber nicht alle Kanalstrahlenteilchen dieselbe Spannungsdifferenz vor der Kathode frei durchlaufen haben, sondern aus verschiedenen Querschnitten vor derselben stammen, so wird auch ihre Geschwindigkeit eine variable sein; es wird daher nicht eine scharfe bewegte Linie $\lambda_p$ auftreten, sondern dieselbe wird nach Rot verbreitert erscheinen, entsprechend den verschiedenen Geschwindigkeiten der Teilchen, ebenfalls gemäß der Formel ($a$). Die nach dem Violett zu gelegene Kante der verschobenen Linie $\lambda_p$ erlaubt uns mit Hilfe der Formel

$$v = \sqrt{2 \frac{\varepsilon}{m} V} \qquad (b)$$

den Wert für $v$, wie er sich aus der Formel ($a$) ergibt, zu kontrollieren. Aus ($a$) und ($b$) läßt sich ferner auch der Wert von $\frac{\varepsilon}{m}$ berechnen.

Das Auftreten auch der ruhenden Linie neben der bewegten bei Beobachtung parallel der Strahlenrichtung wird darauf beruhen, daß entweder das durch den Zusammenstoß mit einem Kanalstrahlenteilchen gebildete positive Ion, oder das Kanalstrahlenteilchen selbst nach dem Zusammenstoß nahezu in Ruhe bleibt. Durch den Stoß wird das Atomion unter Deformation eine gewisse Energiemenge aufgenommen haben, die es dann rasch ausstrahlt.

Die Ursache der Lichtemission der bewegten Kanalstrahlenteilchen wird später noch eingehender behandelt werden.

Neben dem Linienspektrum des Gases, welches den Dopplereffekt zeigt, enthält das Kanalstrahlenspektrum nun auch eine ganze Reihe von Banden des Füllgases. Diese Banden zeigen den Dopplereffekt nicht, ihre Träger können also nicht schnell bewegte positiv geladene Ionen sein, wie es die Kanalstrahlen waren. Stark hat daher die zweite Hypothese hinzugefügt, daß das Bandenspektrum bei der Wiedervereinigung von positiven Atomionen (hier Kanalstrahlenteilchen) mit Elektronen zu neutralen Atomen, deren Geschwindigkeit eine weit geringere ist als die des Kanalstrahlenteilchens, emittiert wird, indem sich die gegenseitige potentielle Energie der sich vereinigenden geladenen Teilchen ganz oder wenigstens zum Teil in elektromagnetische Strahlungsenergie verwandelt. Da nämlich die Kanalstrahlen ionisierend wirken, so müssen auch Wiedervereinigungen stattfinden, und dieses ist das einzige Erfordernis für das Zustandekommen des Bandenspektrums.

Versuche mit $Hg$-Dampf haben direkt ergeben, daß die Träger des Bandenspektrums ungeladen sind. Aus dem Glimmstrom läßt sich durch ein elektrisches Feld nur der Träger des Linienspektrums, nicht aber der des Bandenspektrums entfernen.

Auch beim $N_2$ und $H_2$ können die Träger des Bandenspektrums nicht geladen sein, da sie sonst von dem starken Felde in der ersten Kathodenschicht nach der Kathode zu beschleunigt werden müßten; und bei Anwesenheit von Kanälen müßten ihre Banden den Dopplereffekt zeigen, was aber nicht stattfindet. Auch negative Ladung haben sie nicht, da die Bandenlinien vor der Kathode ebenfalls den Dopplereffekt nicht zeigen.

Der Dopplereffekt wurde bisher näher untersucht an Kanalstrahlen in $H_2$, $N_2$, $Hg$ und den Alkalien $Na$ und $K$.

## 1. Die Kanalstrahlen in $H_2$.

Eine genaue Untersuchung einer photographischen Aufnahme, die eine Expositionszeit von 3—5 Stunden erfordert hatte, zeigte, bei Wasserstofffüllung aufgenommen, die Linien des Serienspektrums von $H_2$, $H_\beta$, $H_\gamma$ usw., und zwar waren sämtliche Linien, parallel den Strahlen beobachtet, doppelt; die „ruhende" Linie war scharf, die „bewegte" fiel nach dem Violett schnell, nach dem Rot langsam (vgl. später S. 318) an Intensität ab. Das Verhältnis $\frac{\lambda_n - \lambda_p}{\lambda_n}$ erwies sich tatsächlich für alle Linien konstant. $v_{max}$ ergab sich, nach ($a$) berechnet, zu $5 \cdot 10^7$ cm/sec. nach ($b$) berechnet zu $6 \cdot 10^7$ cm/sec.

Als Träger des Linienspektrums ergab sich das einwertige positive Wasserstoffion. Das gleichzeitig erhaltene Bandenspektrum oder Viellinienspektrum dagegen zeigte den Dopplereffekt nicht.

War die Spannung und somit die Geschwindigkeit der Kanalstrahlenteilchen gesteigert worden, so hatte die Verschiebung der bewegten Linie nach dem Violetten zugenommen.

Gleichzeitig konnte konstatiert werden, daß das Linienspektrum im Vergleich zum Bandenspektrum um so stärker zum Vorschein kommt, je größer die Geschwindigkeit der Kanalstrahlenteilchen war.

Mit zunehmender translatorischer Energie (Temperatur) ändert sich aber auch im Bandenspektrum die Intensitätsverteilung durch die Variation der Häufigkeiten der verschiedenen Phasen der Wiedervereinigung.

Der Dopplereffekt wurde auch von Hull an den starken Wasserstofflinien beobachtet, und zwar erhielt derselbe in naher Übereinstimmung mit Stark bei einem Versuche für die Geschwindigkeit der Teilchen $v = 4 \cdot 10^7$ cm/sec. Ferner wurde er von Rau beobachtet.

Strasser und Wien, die den Dopplereffekt ebenfalls sehr schön erhielten, bestimmen aus der Breite der bewegten Linie bei 4000 Volt Elektrodenspannung die Geschwindigkeit der Kanalstrahlenteilchen zu $2—8 \cdot 10^7$ cm/sec. Vor der Kathode in der ersten Kathodenschicht konnten dieselben aber den Dopplereffekt nicht erhalten, hier trat vielmehr nur die „ruhende" Linie auf. Stark hat dagegen den Dopplereffekt in der ersten Kathodenschicht in $H_2$ bei 5000—6000 Volt Kathodenfall sehr gut erhalten. Auch Paschen hat bei bisher noch nicht veröffentlichten Versuchen, den Dopplereffekt hier sehr schön

erhalten, besonders, wenn der Wasserstoff sehr rein war und mindestens 3000 Volt Elektrodenspannung angewandt wurden.

## 2. Kanalstrahlen in $N_2$.

Das Kanalstrahlenspektrum in Stickstoff enthält ein Banden- und ein Linienspektrum, das aber kein Serienspektrum ist. Auch hier ist der Dopplereffekt an den Linien deutlich erkennbar; derselbe entspricht einem einwertigen Stickstoffion.

Das Bandenspektrum des Stickstoffs setzt sich aus zwei Spektren zusammen: aus den „positiven“ Banden, welche von der positiven ungeschichteten Lichtsäule ausgesandt werden, und den „negativen“ Banden, welche im negativen Glimmlicht zu den positiven Banden noch hinzutreten.

Das Auftreten dieser „negativen“ Banden beruht nach Stark auf einer höherwertigen Ionisierung des Gases, indem bei der größeren Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht als in der positiven Lichtsäule dort von einem neutralen Atome mehr Elektronen abgetrennt werden, als hier. Da nun die kinetische Energie der Kanalstrahlen etwa die gleiche wie die der Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht ist, so müssen dieselben auch eine mehrwertige Ionisation veranlassen, und damit die Emission der negativen Banden. Der Versuch ergab denn auch, daß im Kanalstrahlenlichte die „negativen“ Banden auftreten.

Neben dem Linien- und Bandenspektrum treten beim $N_2$ im Kanalstrahlenspektrum auch noch leicht die Linienspektren von Wasserstoff, Quecksilber und dem Kathodenmetall auf, also von Elementen, die leicht positive Ionen bilden.

Der Dopplereffekt verrät uns also, daß bei $N_2$ oder $H_2$-Füllung die Kanalstrahlen nicht allein von dem Füllgase gebildet werden, sondern daß auch sehr verschiedenartige Metallstrahlen in ihnen enthalten sind. Infolge der aus ihrer großen Masse folgenden stärkeren Absorption werden dieselben unverhältnismäßig viel stärker auf ihrer Bahn zum Leuchten erregt, so daß dieselben trotz ihrer geringeren Anzahl doch deutlich erkennbar werden.

Hiermit erklärt sich dann ganz ungezwungen das magnetische Spektrum, welches immer an den Kanalstrahlen beobachtet wurde.

Ohne daß man die Hilfsannahmen einer ganzen oder teilweisen Neutralisation der Ladung zu machen braucht, oder zu einer Molisierung seine Zuflucht zu nehmen hat, erklärt sich die verschiedene Ablenkbarkeit der verschiedenen Strahlen einfach aus ihrer verschiedenen Masse, indem z. B. die schweren $Hg$-Teilchen magnetisch und elektro-

statisch kaum beeinflußt werden, während die leichten *H*-Atome das Maximum der Ablenkung zeigen.

### 3. Kanalstrahlen in *Hg*.

Beim *Hg* wurde ebenfalls der Dopplereffekt bei den Tripletts der ersten und zweiten Nebenserie nachgewiesen. Hier besitzen alle Komponenten eines Tripletts und ferner alle Tripletts einer Serie das gleiche Ion als Träger. Es zeigen sogar die Linien der ersten und zweiten Triplettserie denselben Dopplereffekt, und zwar hier in einer Größe, wie er sich bei Annahme von Zweiwertigkeit des Kanalstrahlenteilchens berechnen würde.

Im Quecksilberspektrum sind nun auch Linien vorhanden, die einen größeren Dopplereffekt zeigen, z. B. 4078,1. Der Träger dieser Linien ist ein *Hg*-Atom, welches mehr als zwei Elektronen verloren hat.

Es kommen ferner auch solche Linien vor, die einen kleineren Dopplereffekt zeigen, als die Linien der Triplettserien, deren Verschiebung rund 1,5 mal kleiner ist, als die einer Triplettserie von gleicher Wellenlänge. Deren Träger ist ein einwertiges positives Ion.

Paschen erhielt beim *Hg* bei hohen Spannungen ebenfalls den Dopplereffekt.

Hull erhielt dagegen nur mitunter bei den *Hg*-Linien den Dopplereffekt. Im allgemeinen war die Geschwindigkeit der leuchtenden *Hg*-Teilchen höchstens $= 10^4$ cm/sec.

### 4. Kanalstrahlen in den Alkalien.

Auch bei den Kanalstrahlen in Natrium- und Kaliumdampf konnte der Dopplereffekt unzweideutig festgestellt werden, wenn auch die Herstellung derselben infolge der erforderlichen hohen Temperatur mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Daher konnte beim Natrium nur für die erste Nebenserie mit Bestimmtheit festgestellt werden, daß dieselbe positive Natriumionen als Träger hat. Beim Kalium ist wahrscheinlich der Träger des zweiten Dupletts der Hauptserie 4047,36 bis 4044,29 ein einwertiges Kaliumion.

Die Kanalstrahlen haben also (nach Stark) zu folgender Vorstellung über das Zustandekommen und die Natur der Spektrallinien geführt.

Spektren neutraler chemischer Atome sind nicht bekannt.

Die bekannten Linienspektren können die chemischen Elemente erst emittieren, wenn sie durch Verlust von Elektronen positive Ionen geworden sind; es muß also die Gruppierung der Systeme von Elektronen im neutralen Atom eine andere sein als im positiven Ion. Alle Linien einer Serie haben denselben Träger. Es kann aber derselbe

Träger auch mehrere Serien gleichzeitig emittieren. Der Träger der Hauptserie und der Nebenserien von Dupletts ist ein einwertiges positives Ion. Der Träger der Nebenserien von Tripletts ist ein zweiwertiges positives Ion. Es können auch noch höherwertige Ionen Serien emittieren. Alle diese Unterschiede finden sich beim Zeemaneffekt der Linienserien mit derselben Schärfe wieder.

Emissionszentren in den Trägern sind bei der Emission der Serienlinien immer die negativen Elektronen, wie aus dem Vorzeichen und der Größe des Zeemaneffektes folgt.

Die Struktur der Spektren der Elemente ist hiernach eine einheitliche, nur die Maßverhältnisse, d. h. die Konstanten der Serien, variieren von Element zu Element.

Das Bandenspektrum kommt dadurch zustande, daß ein positives Atomion durch Aufnahme eines oder mehrerer Elektronen, je nach seiner Wertigkeit, sich in ein neutrales Atom umwandelt. Chemische Elemente mit mehreren Valenzstufen können dabei mehrere Bandenspektren haben.

Es ist nun nicht nur der einfache Dopplereffekt nachgewiesen worden, sondern es haben sich an den Spektralaufnahmen der bewegten Linien noch eine ganze Reihe höchst bemerkenswerter und interessanter Einzelheiten feststellen lassen, die vor allem auf Intensitätsschätzungen beruhen. Eine gewisse Schwierigkeit für das Verständnis der Erscheinungen ist aber noch darin enthalten, daß in den verschiedenen Arbeiten einige Widersprüche auftreten. So soll z. B. nach den ersten Mitteilungen der Intensitätsabfall einer verschobenen Linie nach dem Violetten zu ein plötzlicher sein, nach dem Roten zu dagegen ein allmählicher. Später wird auch der Abfall nach der ruhenden Linie hin als ein steiler bezeichnet, und jedesmal werden hieraus die entsprechenden Folgerungen gezogen. Diese kleinen Einzelheiten tun aber der ganzen Methode keinen Abbruch.

Zunächst wird die Art des Dopplereffektes, d. h. die Intensitätsverteilung in der verschobenen Linie dazu benutzt, der Frage, woher die Lichtemission der Kanalstrahlen stammt, näher zu treten.

Da die Beobachtung des Lichtes unmittelbar hinter der Kathode schon eine beträchtliche Verbreiterung der verschobenen Linie zeigt, so folgt, daß die Kanalstrahlen hier schon sehr verschiedene Geschwindigkeiten besitzen müssen.

Die ruhende und die verschobene Linie sind durch ein Intensitätsminimum voneinander getrennt, welches um so größer ist, je kleiner die Wellenlänge ist.

Wenn bei den Kanalstrahlenteilchen alle Geschwindigkeiten von 0 bis zu dem Maximalwerte vorkommen, der sich aus dem Kathodenfall ergibt — wie die neuesten Versuche ergeben haben, ist dagegen der maximale Wert, der sich aus dem Dopplereffekt berechnet, bis zu 60 Proz. kleiner, als der aus dem Kathodenfall berechnete — so folgt, daß die langsamen Kanalstrahlen kein Licht emittieren, daß vielmehr erst von einer ganz bestimmten Geschwindigkeit an eine Einwirkung auf die photographische Platte, d. h. eine Lichtemission, welche den Schwellenwert der Platte überschreitet, stattfindet. Als Quelle der Emission der Kanalstrahlenteilchen ist also ihre kinetische Energie anzusehen, indem die Elektronen durch sie zu Eigenschwingungen erregt werden, wobei sich zwischen der Strahlungsintensität, d. h. der Strahlungsdichte am Kanalstrahlenteilchen und seiner kinetischen Energie durch Vermittelung des Strahlungsdruckes ein Gleichgewicht herstellt. Die Lichtemission der Kanalstrahlenteilchen erfolgt also unter gleichzeitiger Abnahme ihrer kinetischen Energie. Aus dem starken Intensitätsabfall nach der roten Seite zu folgt dann mit Hilfe der Theorie des Strahlungsdruckes, daß im Falle des obigen Gleichgewichts die Strahlungsintensität innerhalb einer Serie eine Funktion des Quadrates der Translationsgeschwindigkeit ist.

Mit wachsender Translationsgeschwindigkeit nimmt die Intensität der kürzeren Wellen schneller zu, als die der langen (wie sich am Wasserstoff zeigen ließ, wo die Gesamtfarbe der Kanalstrahlen von dunkelrot bei 800 Volt Kathodenfall in bläulichrot bei 8000 Volt übergeht).

Hinsichtlich der Breite des Intensitätsminimums wird aus den Spektralaufnahmen für zwei verschiedene Serien gefolgert, daß, wenn die Breite des Minimums für dieselbe Wellenlänge berechnet, verschieden ist, so erscheint diejenige Serie erst bei größerer Translationsgeschwindigkeit, in welcher das Intensitätsminimum breiter ist.

Beim *Hg* ist z. B. das Intensitätsminimum der Linie 2536,72 (Träger einwertige Atomionen) klein und verwaschen. Die Linie besitzt daher schon bei kleinen Translationsgeschwindigkeiten eine merkliche Intensität.

Bei der Linie 4046,78, welche zu einer der beiden Triplettserien gehört (zweiwertige Atomionen), ist das Intensitätsminimum größer und besser ausgeprägt. Die Linien werden daher erst bei größeren Geschwindigkeiten wahrnehmbar.

Bei der Linie 4078,05 (höherwertige Atomionen) ist das Minimum noch breiter, der Streifen der verschobenen Linien ist hier zu einer

schmalen Linie zusammengeschrumpft. Dieselbe erfordert also eine noch größere Geschwindigkeit.

Da das Quadrat der Translationsgeschwindigkeit bei der thermodynamischen Strahlung der absoluten Temperatur entspricht, so haben wir eine vollkommene Analogie in dem Verhalten der 3 Liniengruppen gegenüber einer Erhöhung der mittleren Temperatur, wo die Intensitätszunahme in gleicher Weise erfolgt.

Das Intensitätsminimum tritt auch bei $N_2$, und zwar hier breiter und besser definiert als bei $H_2$ auf. $N_2$, bei dem die Linien bei 1000 Volt kaum angedeutet sind, erfordert demnach eine größere translatorische Energie zur merklichen Emission des Linienspektrums, als $H_2$, wo dasselbe bei 1000 Volt Kathodenfall schon deutlich sichtbar ist. Die Intensität des Spektrums kann aber durch Erhöhung der Geschwindigkeit schnell gesteigert werden.

Von Stark wurde ferner nachgewiesen, daß das Licht der Kanalstrahlen teilweise polarisiert ist. Beobachtet man nämlich die Kanalstrahlen in Wasserstoff senkrecht zu ihrer Translationsrichtung mit gut ausgeruhtem Auge und bei Abblendung jedes fremden Lichtes durch ein Nicol in der Stellung, wo es die elektrischen Schwingungen parallel der Translationsrichtung der Kanalstrahlen hindurchläßt, so beobachtet man eine überwiegend rötliche Gesamtemission. Dreht man den Nicol schnell um $90^0$, so wird die Gesamtemission etwas schwächer und etwas mehr bläulich, indem nur die Intensität der Linienserie geringer wird, wobei die in der Gesamtfarbe bläuliche Intensität des Bandenspektrums ungeändert bleibt.

Die hierauf vorgenommene spektographische Untersuchung der positiven Ionen bei der ersten Nebenserie des Wasserstoffs ergab, daß bei der Beobachtung senkrecht zur Translationsrichtung die Wellenlängen im Vergleich mit den langsamen Ionen des negativen Glimmlichtes nach Rot verschoben erscheinen. $H\beta$ ist etwa um 0,7 Å für $v = 1{,}2 \cdot 10^8$ cm/sec nach Rot verschoben.

Neben dieser Verschiebung wurde auch noch eine Verbreiterung konstatiert, die mit $v^2$ proportional zu sein scheint, und mit abnehmendem $\lambda$ etwas zunimmt.

Diese Erscheinungen sind vielleicht eine Verwirklichung des von Voigt theoretisch behandelten Falles, daß ein Spektrallinien emittierendes Teilchen unter dem deformierenden Zwange einer konstanten elektrischen Kraft Linien emittiert, die, senkrecht zu den Kraftlinien betrachtet, in ein Duplett zerlegt werden, das gegen die unveränderten Linien nach derselben Seite verschoben ist. Im Falle der vorliegenden

Kanalstrahlenteilchen hat man sich den Vorgang dann so zu denken, daß der Lichtdruck, d. i. die oben geforderte elektrische Kraft, auf das bewegte emittierende Teilchen eine Wirkung ausübt, die eine Polarisation des emittierten Lichtes zur Folge hat.

Hull konnte dagegen keine Polarisation des Kanalstrahlenlichtes konstatieren, wenn man dieselben senkrecht zu ihrer Fortpflanzungsrichtung beobachtet.

Die experimentell nachgewiesenen Tatsachen, 1. daß bei der Translation von Materie (Kanalstrahlen) durch den Äther Licht emittiert wird, 2. daß die Frequenz der Eigenschwingungen mit sich ändernder Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ebenfalls geändert wird, lassen noch einen sehr wichtigen Schluß bezüglich des Verhaltens von Materie und Äther zueinander zu. Es müssen sich nämlich Materie und Äther relativ zueinander bewegen, wenn die Materie in Bewegung begriffen ist.

(Eingegangen 7. November 1906.)

---

# Stand der Forschung über die Wiedervereinigung der Gasionen.

Von **F. Harms.**

## Literatur.

1. J. J. Thomson u. E. Rutherford, Phil. Mag. **42**, 392, 1896.
2. E. Rutherford, Phil. Mag. **44**, 422, 1897.
3. J. A. Mc. Clelland, Phil. Mag. **46**, 29, 1898.
4. E. Rutherford, Phil. Mag. **47**, 109, 1899.
5. J. Townsend, Phil. Trans. **193**, 129, 1900.
6. P. Langevin, Thèses, Paris 1902.
7. R. K. Mc. Clung, Phil. Mag. **3**, 283, 1902.
8. P. Langevin, C. R. **137**, 177, 1903.
9. E. Riecke, Ann. d. Phys. **12**, 814, 820, 1903.
10. R. K. Mc. Clung, Phil. Mag. **5**, 655, 1903.
11. F. Harms, Habilitationsschrift, Würzburg 1904; Jahrb. Rad. u. El. **1**, 291, 1904.
12. E. Bloch, Thèses, Paris 1904.
13. G. Mie, Ann. d. Phys. **13**, 857, 1904.
14. G. W. Walker, Phil. Mag. **8**, 206, 1904.

15. R. K. Mc. Clung, Phil. Mag. **8**, 211, 1904.
16. P. Langevin, Journ. de physique, **4**, 322, 1905.
17. T. Retschinsky, Dissertation, Göttingen 1905; Ann. d. Phys. **17**, 518, 1905.
18. L. L. Hendren, Phys. rev. **21**, 314, 1905.
19. O. Richardson, Phil. Mag. **10**, 242, 1905.
20. J. J. Thomson, Cambr. Proc. **13**, 170, 1905.
21. W. H. Bragg und R. D. Kleeman, Phil. Mag. **11**, 466, 1906.
22. W. H. Bragg, Phil. Mag. **11**, 617, 1906.
23. R. D. Kleeman, Phil. Mag. **12**, 273, 1906.

## Einleitung.

Ein ionisiertes Gas behält seine Leitfähigkeit noch einige Zeit, nachdem die ionisierende Wirkung aufgehört hat. Zur Erklärung dieser Tatsache nimmt man an, daß das Verschwinden der Ionen bezw. die Vereinigung von zwei entgegengesetzt geladenen Ionen zum neutralen Molekül eine Reaktion ist, die mit endlicher Geschwindigkeit verläuft. Die einfachste Annahme, die auch alle, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, bisher gemacht haben, ist die, daß die Reaktion eine bimolekulare ist, nach dem Schema: Anion + Kation = neutrales Molekül. Dann ist also die Abnahme der Ionisation nach dem Aufhören der ionisierenden Wirkung bestimmt durch die Gleichung:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 \qquad (1)$$

[$n$ = Konzentration der Ionen]; $\alpha$ nennt man den Koeffizienten der Wiedervereinigung (Molisierungsgeschwindigkeit).

Die Methoden zur Bestimmung von $\alpha$ kann man in zwei Klassen einteilen: 1. direkte, d. h. solche, die irgendwie wirklich die Abnahme der Ionenkonzentration mit der Zeit messen; 2. indirekte, d. h. solche, die theoretische Beziehungen zwischen $\alpha$ und anderen Ionenkonstanten benutzen. Alle Methoden ergeben nur das Verhältnis von $\alpha$ zur Ionenladung $e$, weil die Anzahl von Ionen natürlich stets durch die von ihnen transportierte Ladung gemessen wird. Den Werten von $\alpha$ haften also stets die Unsicherheiten von $e$ an; darum ist es rationell, nur das Verhältnis $\frac{\alpha}{e}$ anzugeben.

## Meßmethoden.

1. Ein Strom ionisierten Gases wird durch ein Rohr geblasen und strömt auf diesem Wege zwischen zwei Elektroden hindurch, zwischen denen ein elektrisches Feld hergestellt werden kann. Die an ihnen abgeschiedene Elektrizitätsmenge nähert sich mit wachsender Feldstärke einem Grenzwerte, der dann erreicht ist, wenn alle in den Raum zwi-

schen den Elektroden eintretenden Ionen auch an den Elektroden abgeschieden werden. Man kann so die Ionenkonzentration an einer bestimmten Stelle (da, wo das elektrische Feld beginnt) messen. Verschiebung des Meßapparates in der Richtung des Gasstroms gestattet also eine Bestimmung der Ionenkonzentration an jeder beliebigen Stelle des Rohres; wenn die Strömungsgeschwindigkeit bekannt ist, also auch zu jeder beliebigen Zeit nach der Ionisierung. Ergeben sich in zwei beliebigen Stellungen, deren Abstand das Gas in der Zeit $t$ durchströmt, die Konzentrationen $n$ und $n_0$, so liefert Integration von Gleichung (1) sofort:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \alpha\, t. \tag{2}$$

Führt man statt $n$ und $n_0$ die direkt gemessenen Elektrizitätsmengen $M$ und $M_0$ ein, so erhält man:

$$\frac{\alpha}{e} = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M_0}\right). \tag{3}$$

Die Methode (Rutherford 2, 4, Townsend 5) setzt voraus, daß man genügend große Gasmengen zur Verfügung hat. Die Röhren müssen weit sein, die Strömungsgeschwindigkeit groß, damit Diffusion der Ionen und Adsorption an den Gefäßwänden ohne Einfluß auf das Resultat bleiben.

2. Für geringe Gasmengen ist eine zweite von Rutherford angegebene Methode verwendbar (Rutherford 2, McClung 7). In einem abgeschlossenen Raume wird ein Gas bis zum Gleichgewichtszustande ionisiert. Zur Zeit $t_0 = 0$ wird die Ionisation unterbrochen. Nach einer gemessenen Zeit $t$ werden alle in dem abgeschlossenen Raume noch vorhandenen Ionen durch ein plötzlich angelegtes, sehr starkes elektrisches Feld in ein Elektrometer entladen. Variation von $t$ gibt dann offenbar ebenfalls eine Möglichkeit, mittels Gleichung (3) die Konstante $\frac{\alpha}{e}$ zu berechnen. Bei der praktischen Ausführung wird ein Pendelunterbrecher zum Öffnen und Schließen der nötigen Kontakte benutzt. Der Raum zwischen zwei Elektroden $A$ und $B$ wird von Röntgenstrahlen durchstrahlt. Das Pendel unterbricht auf seinem Wege zunächst (zur Zeit $t_0 = 0$) den Strom des Induktoriums und löst die Erdleitungen von $A$ und $B$. Weiter schwingend verbindet es (zur Zeit $t$) $B$ mit dem nicht geerdeten Pole einer vielzelligen Batterie, so daß die mit $B$ gleichnamigen Ionen von $A$ abgeschieden werden; dann wird $B$ wieder geerdet. Die von den Ionen an $A$ abgegebene Elektrizitätsmenge kann jetzt durch Verbindung von $A$ mit einem Elektro-

meter gemessen werden. Um Diffusion und Adsorption unschädlich zu machen, muß man die Ionisierungsgefäße möglichst weit machen (Langevin 16).

3. McClung (7) benutzte auch eine Modifikation dieser Methode. Außer der zur Zeit $t_0 = 0$ (wie unter 2) abscheidbaren Elektrizitätsmenge $M_0 = e\,n_0$ bestimmte er die Sättigungsstromdichte $j_{\max}$, die bei gleicher Ionisierungsstärke $q$ zwischen den Elektroden (Abstand $L$) erhalten werden konnte. $j_{\max} = e\,q\,L$. $n_0$ und $q$ sind dann bekanntlich durch die Beziehung $q = \alpha\,n_0^{\,2}$ verbunden, die ausdrückt, daß zur Zeit $t_0$ Gleichgewicht zwischen Ionisierung und Molisierung herrschte. Dann läßt sich $\alpha$ durch $M_0$ und $j_{\max}$ ausdrücken $\frac{\alpha}{e} = \frac{j_{\max}}{L\,M_0^{\,2}}$. Benutzt man einen Ionisator, der die Ionisierung nicht momentan zu unterbrechen gestattet, so findet man $M_0$ zu groß; die nötige Korrektion läßt sich aber aus dem Sättigungsstrom leicht berechnen (Hendren 18).

Die Methoden 1 und 2 haben das Gemeinsame, daß sie Versuchsanordnungen verwenden, bei denen die einzige Ursache für das Verschwinden der Ionisation die Molisierung ist. Bei den indirekten Methoden bewirkt außer der Molisierung auch noch ein das Gas durchfließender elektrischer Strom eine Abnahme der Ionenkonzentration. Die Anzahl der vom Strom verbrauchten Ionen wächst mit der Stromstärke. Kennt man die Ionenkonstanten, von denen die Stromstärke abhängig ist (Beweglichkeiten), so liefert die Variation der Stromstärke ein Mittel, den Einfluß der Molisierung allein zu bestimmen. Natürlich setzen diese Methoden dann die Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten voraus.

4. Hierher gehört zunächst die älteste Methode, die Messung eines Stromes bei sehr niedriger Feldstärke und des Sättigungsstromes erforderlich macht (Thomson u. Rutherford 1, Stark, Retschinsky 17). Ein Gas werde durch einen Ionisator ionisiert, so daß im ccm pro sec $q$ Ionenpaare entstehen; das Gas befinde sich zwischen zwei Elektroden, deren Abstand $L$ ist, und die zu einer Potentialdifferenz $E$ geladen sind. Das Feld $\frac{E}{L} = \mathfrak{E}$ erzeugt zwischen den Elektroden einen Strom von der Dichte ($u$ und $v$ sind die Beweglichkeiten)

$$j = e\,(u + v)\,n\,\mathfrak{E}. \tag{4}$$

Im stationären Zustande ist dann

$$\frac{d\,n}{d\,t} = q - \alpha\,n^2 - \frac{j}{e\,L} = 0. \tag{5}$$

Für $n$ ist der aus Gleichung (4) bestimmbare Wert zu setzen, so daß

$$q - \alpha \frac{j^2}{(u+v)^2 e^2 \mathfrak{E}^2} - \frac{j}{e L} = 0 \tag{6}$$

wird.

Nach Einführung der Sättigungsstromdichte $j_{max} = q e L$ (7) folgt daraus:

$$\frac{\alpha}{e} = \frac{j_{max} - j}{j^2} \cdot \frac{(u+v)^2 \mathfrak{E}^2}{L}. \tag{8}$$

Die Anwendung dieser einfachen Formel ist einer wesentlichen Beschränkung unterworfen: durch den Strom darf die ursprüngliche Ionenkonzentration nicht wesentlich geändert werden; oder, was dasselbe ist, der Potentialverlauf zwischen den Elektroden muß merklich dasselbe Bild bieten, wie in einem Isolator. In diesem Falle ist dann auch $j$ klein gegen $j_{max}$ und es kann näherungsweise gesetzt werden (Thomson und Rutherford 1)

$$\frac{\alpha}{e} = \frac{j_{max}}{j^2} \frac{(u+v)^2 \mathfrak{E}^2}{L}. \tag{9}$$

Diffusion und Adsorption kann bei der Messung der kleinen Werte von $j$ sehr störend werden, besonders bei kleinem Elektrodenabstand (Retschinsky 17). $\frac{\alpha}{e}$ ist dann scheinbar vom Elektrodenabstand abhängig.

5. Die allgemeinen Differentialgleichungen des Problems mit Berücksichtigung der Diffusion und des durch den Strom veränderten Potentialgefälles zwischen den Elektroden kann man leicht aufstellen (Thomson[1]), Riecke 9, Mie 13). Sie lassen sich mit genügender Annäherung integrieren, wenn man sich entweder auf sehr schwache[2]) Ströme beschränkt und die Diffusion vernachlässigt — dann erhält man die unter 4. angeführten Beziehungen — oder nur fast gesättigte Ströme betrachtet, d. h. solche Werte von $j$, die in der Nähe von $j_{max}$ liegen. In diesem Falle ergibt sich (Riecke 9), daß zu der rechten Seite von Gleichung (8) noch ein Faktor $\left(1 - 0{,}20 \frac{j_{max} - j}{j}\right)$ hinzuzufügen ist, also:

$$\frac{\alpha}{e} = \frac{j_{max} - j}{j^2} \cdot \frac{(u+v)^2 \mathfrak{E}^2}{L} \cdot \left(1 - 0{,}20 \frac{j_{max} - j}{j}\right). \tag{10}$$

Unterscheidet sich $j$ von $j_{max}$ um 10 Proz., so wird also $\frac{\alpha}{e}$ nach dieser Formel um 2 Proz. kleiner, als wenn man nach Gleichung (8)

1) El. thr. gases.

2) Schwach gegenüber dem Sättigungsstrom.

rechnen würde. Diese Methode muß zu guten Resultaten führen, falls nicht die Art der Ionisierung Komplikationen schafft. Bei den Beobachtungen, die Retschinsky nach dieser Methode angestellt hat, sind allerdings vielleicht solche Komplikationen dadurch aufgetreten, daß die Ionisation wesentlich von $\alpha$-Strahlen herrührte. Vergl. S. 333.

6. (Langevin 6.) Im Felde zwischen zwei geladenen Elektroden befindet sich zur Zeit $t = 0$ eine gewisse Anzahl von Ionen ($n_0$). Deren Anzahl wird verringert 1. durch Molisierung, 2. durch Abscheidung an den Elektroden. Der von letzterer Ursache herrührende Anteil wird mit zunehmender Feldstärke wachsen; schließlich werden alle Ionen an den Elektroden abgeschieden werden, ohne daß sie inzwischen Zeit gehabt haben, sich zu vereinigen. Die diesen Fall beherrschende Differentialgleichung ist:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \frac{j}{eL}, \tag{11}$$

wo $j$ das stets gültige Ohmsche Gesetz befriedigen muß:

$$j = (u + v) e n \mathfrak{E}. \tag{12}$$

Hier ist $n$ variabel, folglich nimmt auch $j$ mit der Zeit ab. Die gesamte jedem qcm der Elektroden zugeführte Elektrizitätsmenge ist

$$M = \int_0^\infty j\, dt = e(u + v)\mathfrak{E} \int_0^\infty n\, dt. \tag{13}$$

Zur Berechnung von $n$ als Funktion von $t$ dient die aus Gleichung (10) und (12) entstehende Differentialgleichung:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \frac{(u+v)\mathfrak{E}}{L} n. \tag{14}$$

Den durch Integration dieser Gleichung erhaltenen Wert von $n$ hat man in (13) einzusetzen und bekommt dann:

$$M = \int_0^\infty j\, dt = \frac{e(u+v)}{\alpha} \mathfrak{E} \cdot ln \left[ 1 + \frac{e n_0 L}{\frac{e(u+v)}{\alpha} \mathfrak{E}} \right]. \tag{15}$$

Für sehr große Werte der Feldstärke wird $M_\infty = e n_0 L$, (16)
so daß $M$ schließlich in der Form erscheint:

$$M = \frac{e(u+v)}{\alpha} \mathfrak{E} \cdot ln \left[ 1 + \frac{M_\infty}{\frac{e(u+v)}{\alpha} \mathfrak{E}} \right]. \tag{17}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich $\frac{e(u+v)}{\alpha}$ graphisch oder durch ein Näherungsverfahren leicht bestimmen. Langevin führt statt der Feld-

stärke die Flächendichte auf den Elektroden ein: $\sigma = \frac{\mathfrak{E}}{4\pi}$ und setzt $\frac{\alpha}{4\pi e(u+v)} = \varepsilon$. Formel (17) lautet dann:

$$\frac{\varepsilon M}{\sigma} = ln\left(1 + \frac{\varepsilon M_\infty}{\sigma}\right), \tag{18}$$

woraus $\varepsilon$ berechnet wird.

Bei der praktischen Ausführung ionisieren die durch eine einzige Induktoriumsunterbrechung entstehenden Röntgenstrahlen den Raum zwischen zwei Elektroden, von denen eine mit dem Elektrometer verbunden ist. Die Abhängigkeit der am Elektrometer gemessenen Elektrizitätsmenge von der Potentialdifferenz der beiden Elektroden wird bestimmt. Anwendung eines Unterbrechers, der den Strom sehr schnell ohne wahrnehmbare Funkenbildung unterbricht, gewährleistet genügende Konstanz der bei jeder einzelnen Unterbrechung erzeugten Anzahl von Ionen ($n_0$). In dieser Form ist die Methode nur für Ionisierung durch Röntgenstrahlen brauchbar, da nur in diesem Falle die Bedingung, daß plötzlich eine gut definierte Anzahl von Ionen in das elektrische Feld gebracht werden kann, experimentell erfüllt werden kann. Die Messung der Absolutwerte der Ladungen läßt sich durch eine Differentialmethode umgehen.

7. (Bloch 12). Die Langevinsche Methode läßt sich so modifizieren, daß beliebig ionisierte Gase mit ihrer Hilfe untersucht werden können. Das ionisierte Gas strömt mit geringer Geschwindigkeit durch eine lange Röhre, in deren Achse ein Draht gespannt ist; dessen Ladung erzeugt ein radiales Feld in der Röhre. Dann hängt, wie man sich durch Rechnung leicht überzeugen kann, der die Röhre durchfließende elektrische Strom in derselben Weise von der Feldstärke ab, wie bei Langevin; in den betreffenden Formeln ist nur statt der Elektrizitätsmenge pro qcm ($\sigma$ und $M$) die Elektrizitätsmenge pro Längeneinheit der Röhre zu setzen. Röhrenlänge und Geschwindigkeit müssen so gewählt werden, daß beim Austritt aus der Röhre auch ohne elektrisches Feld alle Ionen molisiert sind. Die Methoden 6 und 7 geben die besten Resultate, wenn in der Nähe des Grenzstromes beobachtet wird. Von Diffusions- und Adsorptionsfehlern muß man sich durch geeignete Dimensionierung der Meßgefäße frei zu machen suchen.

## Theoretisches.

Bezeichnen $u_1{}^2$ und $u_2{}^2$ die mittleren Geschwindigkeitsquadrate, $n_1$ und $n_2$ die Konzentrationen der Moleküle von zwei ineinander dif-

fundierenden Gasen, so kann man berechnen, wie oft im ccm während der Zeit $dt$ ein Molekül des einen Gases einem Molekül des anderen Gases bis auf die Entfernung $R$ nahe kommt, nämlich

$$c\sqrt{u_1^2 + u_2^2}\, R^2 n_1 n_2\, dt \text{ mal.}$$

$c$ ist ein Zahlenfaktor, etwa gleich 3. Diese Formel läßt sich auf die Bewegung der Ionen anwenden (Townsend 5). Setzt man die Masse eines Ions der eines nicht ionisierten Gasmoleküls gleich und nimmt an, daß zwei Ionen verschiedenen Vorzeichens sich „vereinigen", wenn sie einander auf eine gewisse Entfernung $R$ nahe kommen, so ist offenbar

$$n^2 c\sqrt{u_1^2 + u_2^2}\, R^2\, dt$$

die Anzahl der im ccm pro sec sich neutralisierenden Ionen. Nach Gleichung (1) ist diese Zahl auch $\alpha n^2 dt$, woraus folgt

$$\alpha = c\sqrt{u_1^2 + u_2^2}\, R^2. \tag{19}$$

Setzt man für die Geschwindigkeiten die von der kinetischen Gastheorie gelieferten Werte ($u_1 = u_2 = 4{,}7 \times 10^4$ für $O_2$), für $\frac{\alpha}{e}$ den Townsendschen Wert 3380, für $e = 3 \times 10^{-10}$ e. st. E., so erhält man für $R$:

$$R = \sqrt{\frac{3380 \cdot 3 \times 10^{-10}}{3\sqrt{2} \cdot 4{,}7 \times 10^4}} = 2{,}3 \times 10^{-6} \text{ cm.} \tag{20}$$

Hätte ein Ion die $a$fache Masse eines Moleküls, so würde $R\sqrt[4]{a}$-mal verkleinert; die Größenordnung von $R$ wird dadurch — man hat Grund, anzunehmen, daß $a$ gleich 2 oder 3 ist — nicht geändert. Der so berechnete Wert von $R$ ist sehr groß im Vergleich zu den Molekulardimensionen; $R$ ist etwa von der Größenordnung der mittleren Weglängen ($6{,}8 \times 10^{-6}$ für $O_2$ bei 760 mm).

Man kann deshalb annehmen (Thomson 20), daß eine „Vereinigung" der Ionen dann erfolgt, wenn sie bei der ungeordneten Bewegung einander so nahe kommen, daß ihre weitere Bewegung nach einem letzten Zusammenstoße mit einem Moleküle in geschlossener Bahn umeinander erfolgen muß. Die Theorie der Zentralkräfte lehrt, daß dieser Fall eintritt, wenn der letzte Zusammenstoß mit einem Molekül in einem Abstand $R$ erfolgt, der die Bedingung erfüllt, daß $\frac{e^2}{R}$ größer ist als die kinetische Energie der Ionen. Setzt man diese der mittleren kinetischen Energie der Moleküle gleich, so erhält man für $R$ den Wert $1{,}4 \times 10^{-6}$, der vorzüglich mit dem oben (20) berechneten übereinstimmt.

Da die kinetische Energie nur von der Temperatur abhängig ist, so wäre $R$ für alle Gase gleich, unabhängig vom Druck, und müßte mit steigender Temperatur abnehmen. Daraus würde für $\alpha$ folgen: Unabhängigkeit vom Druck und Abnahme mit steigender Temperatur.

Langevin (6 und 8) nimmt an, daß zwei Ionen, um sich zu vereinigen, einander bis auf eine Entfernung $R_0$, die mit den Molekulardimensionen vergleichbar sein soll, nahe kommen müssen. Der mittlere Abstand zweier Ionen ist im allgemeinen sehr groß (0,01 cm) im Vergleich mit der mittleren Weglänge der Gasmoleküle ($10^{-6}$ cm). Auch die Entfernung, innerhalb welcher sie merkliche elektrische Kräfte aufeinander ausüben, ist noch groß. Solange der Abstand zweier Ionen nicht mit der mittleren Weglänge vergleichbar ist, wird darum ihre Bewegung gegeneinander unter der Wirkung ihres eigenen Feldes gerade so erfolgen, wie die Bewegung in jedem beliebigen elektrischen Felde, d. h. so, daß die relative Geschwindigkeit im Felde jederzeit proportional der Feldstärke ist; sie hängt also von den Ionenbeweglichkeiten ab. Um jedes Ion des einen Vorzeichens denke man sich eine geschlossene Fläche beschrieben, deren Dimensionen klein gegen den mittleren Abstand zweier Ionen, groß gegen die mittlere Weglänge der Moleküle sind. Befinden sich in einer solchen Fläche zwei Ionen verschiedenen Vorzeichens, so nennt Langevin das einen Zusammenstoß. Er zeigt, daß die Anzahl der „Zusammenstöße" im ccm pro sec unabhängig ist von der Größe dieser Flächen und einem etwaigen äußeren Felde, nämlich gleich $4\pi e(u+v)n_1 n_2$. Nicht jeder Zusammenstoß wird zur Vereinigung führen, die Anzahl der Vereinigungen $\alpha n_1 n_2$ wird also nur gleich einem Bruchteile $\varepsilon\, 4\pi e(u+v)n_1 n_2$ der Zusammenstöße sein. Das Verhältnis der Vereinigungen zur Zahl der Zusammenstöße

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi e(u+v)}$$

erlaubt Langevins Methode (6) direkt zu bestimmen. $\varepsilon$ muß natürlich immer ein echter Bruch sein.

Einen theoretischen Wert für $\varepsilon$ erhält man (Langevin (8)) durch Berechnung der Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Ion nach einem letzten Zusammenstoß mit einem neutralen Gasmolekül (bis dahin war die Bewegung durch die Beweglichkeiten bestimmt) auf seiner weiteren, unter dem Einfluß der Anziehung eines entgegengesetzt geladenen Ions als Kegelschnitt gedachten Bahn diesem bis auf eine kurze Entfernung $R_0$ nahe kommt; dies ist das Kriterium für die „Vereinigung". Ist $R$

der mittlere Abstand der beiden Ionen im Moment des letzten Zusammenstoßes mit einem Molekül, so wird für niedrige Drucke

$$\varepsilon = c\left(1 + \frac{e^2}{R_0 K}\right)\frac{R_0{}^2}{R^2}$$

$K$ ist die mittlere kinetische Energie der Ionen, $c$ ein Zahlenfaktor, etwa gleich $^1/_2$; $e$, $K$, $R_0$ sind vom Druck unabhängig, $R$ ist dem Druck umgekehrt proportional, also wäre $\varepsilon/p^2$ konstant. Die Beziehung $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi e(u+v)}$ verlangt dann, da $u$ und $v$ dem Druck umgekehrt proportional sind, daß $\alpha$ dem Druck proportional sei.

Man kann $\varepsilon$ näherungsweise auch auf einem anderen Wege berechnen (Richardson 19). Um ein Kation werde eine Kugel beschrieben, deren Radius etwa gleich der mittleren Weglänge sei. Außerhalb dieser Kugel erfolgt die Bewegung der Anionen den Beweglichkeiten entsprechend. Innerhalb der Kugel wird aber das Anion einen Kegelschnitt um das Kation beschreiben und in den Außenraum zurückkehren, falls nicht im Innern Zusammenstöße mit Molekülen erfolgen; die mit solchen Zusammenstößen verbundene Geschwindigkeitsabnahme kann aber bewirken, daß die beiden Ionen sich vereinigen, bezw. in engen geschlossenen Bahnen einander umkreisen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Ion im Innern der besprochenen Kugel $n$ mal mit einem Molekül zusammenstößt, ist $\left(1 + \frac{e^{-2x} - 1}{2x}\right)(1 - e^{-x})^{n-1}$, wo $x = \frac{r}{\lambda}$ das Verhältnis von Kugelradius zur mittleren freien Weglänge bezeichnet. Für $n = 2$ und einen geeigneten Wert für $r$ ($4{,}4 \times 10^{-6}$ cm) gibt die Theorie von Richardson die Langevinschen Messungen von $\varepsilon$ für Luft zwischen 150 mm und 3800 mm Druck sehr gut wieder, wie folgende Tabelle zeigt:

| Druck $p$ | beob. Langevin | ber. Richardson | $\varepsilon/p^2$ |
|---|---|---|---|
| 152 mm | 0,01 | 0,009 | $4{,}3 \times 10^{-7}$ |
| 375 „ | 0,06 | 0,072 | 4,3 |
| 760 „ | 0,27 | 0,27 | 4,7 |
| 1550 „ | 0,62 | 0,62 | 2,6 |
| 2320 „ | 0,80 | 0,80 | 1,5 |
| 3800 „ | 0,90 | 0,90 | 0,62 |

In der letzten Kolumne sind die Werte von $\varepsilon/p^2$, die nach Langevin für kleine Druckwerte konstant sein sollen, aufgeführt. Lan-

gevins Beobachtungen an $CO_2$ lassen sich durch die Richardsonsche Formel nicht darstellen.

## Experimentelle Ergebnisse.

Das Gesetz der Molisierung wurde zuerst von Rutherford (2) verifiziert. Die folgende Tabelle gibt die Abhängigkeit der im willkürlichen Maß gemessenen Ionenkonzentration von der Zeit (nach Methode 2).

| $t$ | $M$ | $\frac{1}{t}\left(\frac{1}{M}-\frac{1}{M_0}\right)$ |
|---|---|---|
| 0,004 sec | 174 | — |
| 0,45 „ | 139 | 0,0033 |
| 2 „ | 107 | 19 |
| 4 „ | 54 | 32 |
| 8 „ | 30 | 35 |
| 16 „ | 16 | 36 |

Die in der letzten Kolumne berechneten Zahlen sollten konstant und proportional mit $\alpha$ sein; der Absolutwert von $\alpha$ wurde nicht bestimmt. Rutherford dehnte seine Untersuchungen auf verschiedene Gase aus; die relativen Werte von $\alpha$, die er dabei erhielt, sind aber nicht brauchbar, da er nicht mit trockenen und staubfreien Gasen experimentierte; er zeigte aber selbst, daß Staub und Feuchtigkeit den Wert der Molisierungskonstanten beträchtlich vergrößern. Auch für Luft, die durch Uranstrahlen ionisiert war, konnte die Gültigkeit des Molisierungsgesetzes nachgewiesen werden.

Mc. Clung (7) hat das Gesetz bei verschiedenen Drucken und bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Ionen bestätigt gefunden. Orientierende Versuche von Mc. Clelland (3) an Flammengasen zeigen, daß hier die Molisierungsgeschwindigkeit wahrscheinlich kleiner ist, absolute Messungen hat er nicht angestellt.

Absolute Messungen liegen vor von Townsend (5) nach Methode 1 unter Berücksichtigung der Diffusion gegen die Rohrwandung; von Mc. Clung (7) nach Methode 2 bezw. 3 unter Berücksichtigung der Ungleichförmigkeit der Ionisierung, aber ohne Berücksichtigung von Diffusion und Adsorption; von Langevin (6) nach Methode 6; von Retschinsky (17) nach den Methoden 4 und 5; von Hendren (18) nach Methode 4. Die Werte von $\frac{\alpha}{e}$, die diese Beobachter erhalten haben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| | Townsend [1] [2] | Mc Clung [1] [2] | Langevin [1] [2] | Retschinsky [3] | Hendren [3] |
|---|---|---|---|---|---|
| Luft | 3420 | 3380 | 3200 | { 4140 [4]<br>4200 [5] | 3500 |
| $O_2$ | 3380 | — | — | — | — |
| $CO_2$ | 3500 | 3490 | 3400 | — | — |
| $H_2$ | 3020 | 2940 | — | — | — |

An der Tabelle fällt zunächst die gute Übereinstimmung der Werte auf, welche die 3 ersten Beobachter bei Benutzung von Röntgenstrahlen als Ionisator erhielten. Was die Sicherheit der einzelnen Resultate betrifft, so darf man die Unterschiede bei Luft, $O_2$, $CO_2$, kaum als verbürgt betrachten, während der kleinere Wert für $H_2$ sicher zu stehen scheint. Auf die Messungen von Retschinsky und Hendren werde ich unten noch zu sprechen kommen.

Für die Ionen der Phosphorluft, deren Beweglichkeiten er zwischen 0,003 und 0,0003 cm/sec fand, hat Bloch (12) Werte von $\frac{\alpha}{e}$ zwischen 1 und 6 gefunden. Harms (11) fand für diese Ionen den Wert 1400; die Abweichung von den Blochschen Werten wird wahrscheinlich daran liegen, daß Harms ein Gemisch von leicht- und schwerbeweglichen Ionen untersuchte, während bei Bloch nur die schwerbeweglichen in Betracht kamen.

## Abhängigkeit vom Druck.

Mc. Clung (7) schloß aus seinen Versuchen zwischen $^1/_8$ und 3 Atmosphären, daß $\alpha$ nahezu unabhängig vom Druck sei; Langevin (6) erhielt durch direkte Beobachtung von $\varepsilon$ nach Methode 6 und Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten bei verschiedenen Drucken das Resultat, daß bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre $\alpha$ dem Druck proportional sei: er glaubt (16), daß Mc. Clungs Beobachtungen durch die bei abnehmendem Druck relativ zunehmende Mitwirkung von Diffusion und Adsorption entstellt seien. Jedenfalls läßt sich nachweisen, daß bei Vernachlässigung der Diffusion bei $^1/_{10}$ Atm. Werte von $\frac{\alpha}{e}$ gefunden werden können, die das 10fache des richtigen Betrages erreichen. Da nun Mc. Clung selbst angibt (15), daß er bei seinen Versuchen

1) Trockene und staubfreie Gase.
2) Ionisator: Röntgenstrahlen.
3) Ionisator: $\alpha$-Strahlen.
4) Methode 4, auf 760 mm Druck reduziert.
5) Methode 5.

weniger Wert darauf gelegt habe, die Abhängigkeit der Molisierungskonstante vom Druck zu bestimmen, als vielmehr darauf, bei verschiedenen Drucken das Gesetz der Molisierung zu verifizieren, so wird man seinem Resultat ein geringeres Gewicht beilegen als dem Langevins; zumal auch die übrigen Beobachter, Retschinsky und Hendren, die die Abhängigkeit vom Druck untersucht haben, wenn auch nicht Proportionalität der Molisierungskonstante mit dem Druck, so doch Abnahme mit abnehmendem Druck beobachten konnten. Die Beobachtungen von Harms an Phosphorluftionen, bei denen sich auch Proportionalität mit dem Druck ergab, können zum Vergleich nicht herangezogen werden, da sie sich auf ein Gemisch verschiedener Arten von Ionen beziehen, wodurch die Proportionalität in dem untersuchten Bereich eine scheinbare sein könnte.

### Abhängigkeit von der Temperatur.

Mc. Clung (10) hat ein starkes Anwachsen von $\alpha$ mit steigender Temperatur beobachtet. Dies Resultat wird jedoch von Langevin mit derselben Motivierung wie oben angezweifelt.

### Abhängigkeit von der Art der Ionisierung.

Die Resultate von Retschinsky zeigen große Abweichungen von den übrigen; er benutzte als Ionisator $\alpha$-Strahlen eines Radiumpräparates. Neuere Versuche von Bragg und Kleeman (21, 22, 23) sind vielleicht geeignet, diese Abweichungen aufzuklären. Die experimentellen Tatsachen sind folgende: Ionisiert man ein Gas durch $\beta$, $\gamma$ oder Röntgenstrahlen, so läßt sich bei bekannter Ionisierungsstärke ein Wert des elektrischen Feldes angeben, für den die das Gas durchfließende Stromstärke nur noch um einen geringen Bruchteil, sagen wir $^1/_2$ Proz., von der Sättigungsstromstärke abweicht. Ionisiert man dasselbe Gas etwa gleichstark durch $\alpha$-Strahlen, so erhält man noch keinen Sättigungsstrom, sondern die Stromstärke wächst bei weiterer Verstärkung des elektrischen Feldes noch langsam um 5—10 Proz. an. Diese Verzögerung der Annäherung an den Sättigungsstrom läßt sich nicht durch die Annahme träger Ionen oder Staubpartikel erklären, da dann die Annäherung an den Sättigungsstrom nach anderen Gesetzen vor sich gehen müßte, wie sie beobachtet wurden. Zur Erklärung des Unterschieds in dem Verhalten der $\alpha$-Strahlen gegenüber den anderen Strahlen nehmen sie an, daß der Ionisierungsvorgang in den beiden Fällen ein verschiedener sei. Bei Ionisierung durch $\beta$, $\gamma$ oder Röntgenstrahlen kann man sich den Prozeß so vorstellen, daß man als

primäre Wirkung die Erzeugung von Sekundärstrahlen im Gase selbst ansieht, also annimmt, daß bei der Bestrahlung Elektronen von den Gasmolekülen ausgesandt werden. Die so ausgelösten Elektronen sollen wesentlich größere Geschwindigkeit haben als die bei $\alpha$-Strahlen entstehenden. Der Rest eines Moleküls, das ein Elektron ausgesandt hat, bliebe dann als positives Ion zurück, das Elektron wird bei seiner Absorption in Gas der Kern eines negativen Ions. Von Kathodenstrahlen gewöhnlicher Art, deren Geschwindigkeit von der Größenordnung $10^9$ ist, werden in 0,003 cm Entfernung von den Molekülen, an welchen sie entstehen, weniger als 1 Proz. absorbiert, nach Zurücklegung von 0,2 cm sind dagegen schon 50 Proz. absorbiert. Die meisten Elektronen befinden sich also bei ihrer Absorption, d. h. in dem Augenblick, wo aus dem Elektron ein Ion wird, bereits in solcher Entfernung von ihrem Stammolekül, daß das zwischen den beiden Ionen wirksame Feld sehr schwach ist. Sind die Elektronen sehr langsam, so werden sie schon in sehr viel geringerer Entfernung absorbiert sein, oder sich in Ionen verwandelt haben; die mit dieser Verwandlung verknüpfte Geschwindigkeitsverminderung kann groß genug sein, um die beiden Ionen sofort wieder zur Vereinigung zu bringen. Sehr starke elektrische Felder vermögen solche „halb“dissoziierte Ionen ganz voneinander zu trennen. Die Abscheidung dieser halbdissoziierten Ionen soll nun nach der Ansicht von Bragg und Kleeman den letzten langsamen Anstieg der Stromstärke vor dem Sättigungsstrom erklären. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen, so viel ist aber sicher, daß man bei der Anwendung der Methode der nahezu gesättigten Ströme sehr vorsichtig sein muß; wenigstens wenn $\alpha$-Strahlen als Ionisator dienen.

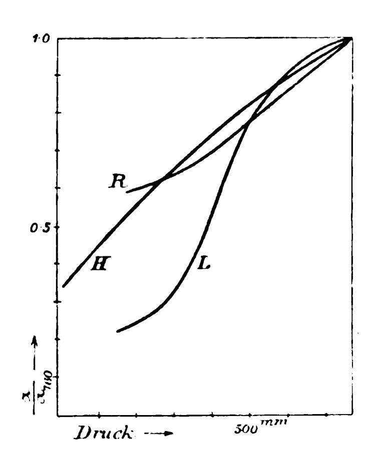
## Diskussion der Resultate.

Von prinzipieller Bedeutung ist, außer einem genauen Studium der eben erwähnten Erscheinung, besonders die Entscheidung der Frage, ob $\alpha$ vom Druck abhängig ist oder nicht; mit Hilfe des vorliegenden Materials läßt sich diese nicht mit Sicherheit treffen. Sowohl die experimentellen Befunde, als auch die Theorien differieren in diesem Punkte vollständig. Mc. Clungs Versuche und Thomsons Theorie ergeben Unabhängigkeit vom Druck; die Versuche von Langevin, Retschinsky, Hendren, sowie die Theorien von Langevin und Richardson verlangen Zunahme von $\alpha$ mit wachsendem Druck.

Gegen Mc. Clungs Resultate hat, wie schon erwähnt, Langevin gewichtige Bedenken geäußert, indem er auf eine Fehlerquelle hin-

gewiesen hat, die die Resultate völlig entstellt haben könnte. Auch gegen die Thomsonsche Theorie läßt sich einiges einwenden. Thomsons Kriterium für die Vereinigung zweier Ionen ist: $\frac{e^2}{R} >$ kinetische Energie. Nun würden sich zwar, wenn die anderen Moleküle nicht vorhanden wären, die Ionen unter dieser Bedingung auf geschlossenen Bahnen bewegen; aber es müßte doch verlangt werden, daß sie sich dauernd in geschlossenen Bahnen bewegen oder daß nur selten die Bewegung in diesen geschlossenen Bahnen durch die neutralen Moleküle gestört wird. Dazu wäre nötig, daß die größten Dimensionen der Bahnen mit $R$ vergleichbar wären: das ist im allgemeinen aber nicht der Fall; nur wenn die beim letzten Zusammenstoß mit einem neutralen Moleküle resultierende Geschwindigkeit keine, oder nur eine kleine Komponente in der Richtung der Verbindungslinie der beiden Ionen hat, sind die Bahndimensionen mit $R$ vergleichbar. In allen anderen Fällen wird das aus großer Entfernung in die Wirkungssphäre (des festliegend gedachten Ions) hineinkommende Ion, nachdem es sein „Perihel" gehabt hat, wieder aus der Wirkungssphäre herausfliegen; wenn nicht ein Zusammenstoß oder sonst ein anderes Ereignis eintritt, das die Geschwindigkeit vermindert. (Vergl. die Theorie von Richardson.) Die Thomsonsche Theorie muß deshalb in der Form, in der sie vorliegt, ebenfalls aus den weiteren Betrachtungen ausgeschieden werden. Dann bleiben aber nur die Beobachtungen und theoretischen Betrachtungen übrig, die Abhängigkeit der Molisierungskonstante vom Druck verlangen. Das sind die Versuche von Langevin, Retschinsky, Hendren, und die theoretischen Betrachtungen von Langevin (und Richardson). Von den Beobachtungen sind wahrscheinlich die von Langevin die zuverlässigsten; die von seiner Theorie verlangte Proportionalität mit dem Druck ergibt sich aber schon aus dem Grunde nicht, weil die Beweglichkeiten nicht genau umgekehrt dem Druck proportional sind, sondern besonders bei den negativen Ionen bei niedrigen Drucken größer sind, als sie nach diesem Gesetz sein sollten. Auch die Beobachtungen von Retschinsky und Hendren zeigen die Abnahme von $\alpha$ bei niedrigen Drucken, wenn auch nicht so stark wie die Langevinschen. In der Figur ist die Abhängigkeit des $\alpha$ vom Druck unterhalb einer Atmosphäre dargestellt, wie sie sich aus den Resultaten der 3 Beobachter $L$, $R$, $H$ ableiten läßt. Dabei ist der Wert für 760 mm Druck als Einheit gewählt. Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, wenig befriedigend. Man kann, glaube ich, aus den experimentellen Ergebnissen nur den Schluß

ziehen, daß $\alpha$ tatsächlich eine Funktion des Druckes ist, die mit dem Drucke wächst; und dies Resultat wird durch die theoretischen Betrachtungen von Langevin und Richardson plausibel gemacht. Damit entsteht aber eine neue große Schwierigkeit: Alle Beobachter haben als Grundannahme die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt. Dies verlangt aber, daß $\alpha$ wirklich eine Konstante ist, unabhängig vom Druck. Variation von $\alpha$ mit dem Druck und Massenwirkungsgesetz sind miteinander nicht verträglich. Es gibt also nur zwei Möglichkeiten: Entweder gilt das Massenwirkungsgesetz nicht für Gasionen — oder die Reaktion, die sich bei der Molisierung




abspielt, ist eine andere als die, welche man allgemein dafür angenommen hat. Man wird zunächst versuchen, mit der letzten Annahme auszukommen.

Rein formal würde man zu einer Formel gelangen, die eine Abhängigkeit des (scheinbaren) $\alpha$ vom Druck enthielte, wenn man statt der Reaktionsgleichung: Anion + Kation ⟶ $x$ neutrale Moleküle eine andere setzte: Anion + Kation + $y$ Moleküle ⟶ $x$ neutrale Moleküle, und sich dabei von der Rolle der mitreagierenden Moleküle eine Vorstellung machte, wie sie etwa dem von Richardson skizzierten Bilde entspricht. Wahrscheinlicher scheint mir allerdings eine andere Annahme, daß in dem ionisierten Gase verschiedene Arten von Ionen vorhanden sind, zwischen denen ein Reaktionsgleichgewicht besteht. Diese Annahme wird durch die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten vom Druck gestützt; diese nehmen mit abnehmendem Druck schneller zu als umgekehrt proportional dem Druck. Wenn

sich die verschiedenen Arten von Ionen dadurch unterscheiden, daß sie mit einer wechselnden Anzahl von neutralen Molekülen beschwert sind, so wird zwischen ihnen eine Reaktion nach folgendem Schema stattfinden:

$$\text{leicht bewegliche Ionen} + \text{Moleküle} \rightleftarrows \text{trägere Ionen.}$$

Wenn diese Reaktion sehr viel schneller[1] verläuft als der eigentliche Neutralisationsvorgang, so kann man annehmen, daß in bezug auf diese Reaktion stets im Gase Gleichgewicht herrscht. Nach dem Gang der Werte für die Beweglichkeiten muß man erwarten, daß sich das Gleichgewicht bei niedrigen Drucken nach der Seite der leichter beweglichen Ionen verschiebt. Die beiden Arten von Ionen werden natürlich verschiedene Molisierungskonstanten haben, zwischen denen die beobachteten Werte liegen müssen. Indes ist es wohl verfrüht, diese Annahme präzis zu formulieren. Vor der Hand wäre es wünschenswert, daß exakte Messungen nach möglichst verschiedenen Methoden angestellt werden, damit die experimentellen Tatsachen als feststehend betrachtet werden können. Als Meßmethoden wären besonders die beiden Rutherfordschen, und die von Langevin, eventuell in der Blochschen Modifikation zu berücksichtigen. Auch die Riecke-Retschinskysche Methode muß bei Anwendung eines geeigneten Ionisators gute Werte zu liefern imstande sein.

---

1) Dies ist nicht unplausibel, da ein Ion sehr viel häufiger Gelegenheit zum Zusammenstoß mit neutralen Molekülen, als mit einem entgegengesetzt geladenen Ion hat.

(Eingegangen 10. November 1906.)

---

# Literatur der Elektronik.

## I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

### 1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

**H. Geitel,** Über die spontane Ionisierung der Luft und anderer Gase. Naturw. Rundsch. **21**, 221—225, 237—240, 251—253, 1906.

**O. W. Richardson,** Diurnal variation of ionisation in closed vessels. Nat. **73**, 607, 1906; **74**, 55, 1906.

**G. C. Simpson,** Diurnal variation of ionisation in closed vessels. Nat. **74**, 8, 1906.

**C. D. Child,** Ionisation and temperature. Nat. **74**, 125, 1906.

**J. J. Thomson,** Ionisation and temperature. Nat. **74**, 125, 1906.

**J. J. Borgmann,** Elektrisierung eines isolierten metallischen Leiters durch einen ihn umgebenden Metallzylinder, der geerdet und von dem zu untersuchenden Leiter durch Luft getrennt ist. Phys. Zeitschr. **7**, 234 bis 240, 1906.

**H. Dufour,** Die Leitfähigkeit der Luft in bewohnten Räumen. Phys. Zeitschr. **7**, 259—262, 1906; Arch. de Genève **21**, 361—367, 1906.

**C. D. Child,** Conductivity of vapor from the mercury arc. Phys. Rev. **22**, 221—231, 1906.

**R. Schenck, F. Mihr** u. **H. Banthien,** Über den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft. Chem. Ber. **39**, 1506—1521, 1906.

**W. P. Jorissen** u. **W. E. Ringer,** Über die Leitfähigkeit von Luft in Berührung mit sich oxydierenden Stoffen. Chem. Ber. **39**, 2090—2093, 1906.

**G. A. Vosmaer,** The conductivity of ozonised air. Electr. **57**, 288—289, 1906.

**H. E. Hurst,** Genesis of ions by collision and sparking potentials in carbon dioxide and nitrogen. Phil. Mag. **11**, 535—552, 1906.

**H. Dember,** Über den lichtelektrischen Effekt und das Kathodengefälle an einer Alkalielektrode in Argon, Helium und Wasserstoff. Diss. Berlin 1906, 31 S.; Ann. d. Phys. **20**, 379, 397, 1906.

**O. Rohde,** Über Oberflächenfestigkeit bei Farbstofflösungen, über licht-

elektrische Wirkung bei denselben und bei den Metallsulfiden. Ann. d. Phys. **19**, 935—959, 1906.

C. **Carpini**, Über den photoelektrischen Effekt am Selen. Phys. Zeitschr. **7**, 306—309, 1906.

A. **Pochettino**, Sul comportamento foto-elettrico dell'Antracene. Lincei Rend. **15**, 355—363, 1906.

A. **Coehn**, Über elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium. Götting. Nachr. 1906, 100—105, 106—109.

E. **Aselmann**, Über Elektrizitätsträger, die durch fallende Flüssigkeiten erzeugt werden. Ann. d. Phys. **19**, 960—984, 1906.

## 2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

J. J. **Borgmann**, Elektrisierung eines isolierten metallischen Leiters durch einen ihn umgebenden Metallzylinder, der geerdet und von dem zu untersuchenden Leiter durch Luft getrennt ist. Phys. Zeitschr. **7**, 234 bis 240, 1906.

W. **Holtz**, Verschiedene Methoden zur Prüfung der Zimmerluftelektrizität. Ann. d. Phys. **20**, 601—605, 1906.

F. **Willaert**, Untersuchungen über die unipolare Leitung in einem ionisierten Gase. Ann. Scientif. Brux. **30**, 101—112, 1906.

F. **Willaert**, Untersuchungen über die Polarisation beim Durchgange eines elektrischen Stromes durch ein Gas. Ann. Scientif. Brux. **30**, 67—100, 1906.

J. **Elster** u. H. **Geitel**, Zwei Versuche über die Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Nebel. Phys. Zeitschr. **7**, 370—371, 1906.

H. **Knoll**, Über langsame Ionen in atmosphärischer Luft. Wien. Ber. **115**, 161—172, 1906.

W. H. **Bragg** and R. D. **Kleeman**, On the recombination of ions in air and other gases. Phil. Mag. **11**, 466—484, 1906.

F. L. **Tufts**, The phenomena of ionization in flame gases and vapors. Phys. Rev. **22**, 193—220, 1906.

H. A. **Wilson** and E. **Gold**, On the electrical conductivity of flames containing salt vapours for rapidly alternating currents. Phil. Mag. **11**, 484—505, 1906.

H. A. **Wilson**, The velocities of the ions of alkali salt vapours at high temperatures. Phil. Mag. **11**, 790—793, 1906.

E. **Marx**, Elektrodentemperatur und Flammenleitung. (Bemerkung zu der Arbeit des Herrn J. F. Davidson.) Phys. Zeitschr. **7**, 228, 1906.

G. **Gianfranceschi**, Die Geschwindigkeit der von einer Flamme hervorgebrachten Ionen. Mem. Acc. Linc. 5, 594—619, 1905.

C. D. **Child**, Conductivity of vapor from the mercury arc. Phys. Rev. **22**, 221—231, 1906.

## 3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

J. **Frank**, Über die Beweglichkeit der Ladungsträger der Spitzenentladung. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 252—263, 1906.

**J. E. Lilienfeld,** Eine Methode zur Bestimmung der Temperatur und der Wärmeleitfähigkeit des positiven Glimmlichtes. Verh. d. D. Phys. Ges. **8,** 182—196, 1906.

**P. Villard,** Sur le mécanisme de la lumière positive. C. R. **142,** 706—709, 1906.

**H. Geiger,** Demonstrationsversuch zur Erläuterung der Temperaturverhältnisse in den Schichten des positiven Lichtes. Verh. d. D. Phys. Ges. **8,** 116—118, 1906.

**P. B. Pentscheff,** Über den Spannungsabfall in der positiven Schicht in Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **7,** 463, 1906.

**H. E. Hurst,** Genesis of ions by collision and sparking potentials in carbon dioxide and nitrogen. Phil. Mag. **11,** 535—552, 1906.

**J. S. Townsend,** The field of force in a discharge between parallel plates. Phil. Mag. **11,** 729—745, 1906.

**H. Dember** u. **G. Gehlhoff,** Über den Einfluß der Bestrahlung mit sichtbarem Licht auf das Kathodengefälle. Verh. d. D. Phys. Ges. **8,** 264 bis 267, 1906.

**H. Dember,** Über den lichtelektrischen Effekt und das Kathodengefälle an einer Alkalielektrode in Argon, Helium und Wasserstoff. Diss. Berlin 1906, 31 S.; Ann. d. Phys. **20,** 379—397, 1906.

**L. Amaduzzi,** Scariche elettriche in gas rarefatti. N. Cim. **10,** 386—393, 1905.

**H. Sieveking,** Beiträge zur Theorie der elektrischen Entladung in Gasen. Habilitationsschrift, Freiburg i. B., Speyer u. Kaerner, 1906.

**H. Sieveking,** Beiträge zur Theorie der elektrischen Entladung in Gasen. Ann. d. Phys. **20,** 209—236, 1906.

**J. Trowbridge,** Electric discharges. I. Slow moving electrical luminous effects. II. Magnetic field and electric discharges. Proc. Amer. Acad. **41,** 627—644, 1906.

**C. D. Child,** Der Stand der Forschung über den Lichtbogen. Jahrb. d. Rad. u. El. **3,** 189—226, 1906.

**J. Pollak,** Nachtrag zu der Abhandlung „Potentialmessungen am Quecksilberlichtbogen". Ann. d. Phys. **19,** 880, 1906.

**C. O. Bastian,** Observations on the mercury arc and some resultant problems in photometry. Electr. 57, 131—133, 1906.

**A. A. C. Swinton,** An experiment with the electric arc. Phil. Mag. **11,** 829—831, 1906.

**C. Zorawski,** Einfluß der Kurve der elektromotorischen Kraft auf Bogenlampen. Elektrochem. Zeitschr. **27,** 607, 1906.

**H. Th. Simon,** Zur Theorie des selbsttönenden Lichtbogens. Phys. Zeitschr. **7,** 433—445, 1906.

**R. E. Loving,** The arc in high vacua. Astrophys. Journ. **22,** 285—304, 1906.

**Th. Romilly,** Étude sur la différence de potentiel de l'arc mercure-platine. Arch. sc. phys. et nat. **21,** 601—616, 1906; **22,** 19—39, 1906.

**F. Laporte,** Observations on the mercury arc and some resultant problems in photometry. Electr. **57**, 549, 1906.

**W. Schenkel,** Untersuchungen an der Quecksilberdampflampe im Magnetfelde. Mitt. Phys. Ges. Zürich Nr. **9**, 11—60, 1906.

**E. Bouty,** Passage de l'électricité à travers des couches de gaz épaisses. Loi de Paschen. Application à la haute atmosphère. Journ. de phys. **5**, 229—241, 1906.

**A. Russell,** The dielectric strength of air. Proc. Phys. Soc. **20**, 49—61, 1906.

**J. Algermissen,** Über das statische Funkenpotential bei großen Schlagweiten. Ann. d. Phys. **19**, 1007—1015, 1906.

**J. Algermissen,** Verhältnis von Schlagweite und Spannung bei schnellen Schwingungen. Ann. d. Phys. **19**, 1016—1029, 1906.

**Th. Schwedoff,** Ballistische Theorie der Funkenentladung; die Schlagweite. Ann. d. Phys. **19**, 918—934, 1906.

**G. A. Hemsalech,** Sur une méthode simple pour l'étude des mouvements des vapeurs métalliques dans l'étincelle oscillante. C. R. **142**, 1511 bis 1514, 1906.

**A. Heydweiller,** Energie, Dauer, dämpfende Wirkung und Widerstand von Kondensatorfunken. Ann. d. Phys. **19**, 649—691, 1906.

**J. Koch,** Über die Energieentwicklung und den scheinbaren Widerstand des elektrischen Funkens. Ann. d. Phys. **20**, 601—605, 1906.

**G. Millochau,** Contribution à l'étude de la décharge intermittente. C. R. **142**, 781—783, 1906.

### 4. Elektrische Strahlen.

**Ch. E. Guye,** Sur la valeur numérique la plus probable du rapport $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ de la charge à la masse de l'électron dans les rayons cathodiques. C. R. **142**, 833—836, 1906.

**S. J. Allen,** The velocity, and ratio $e/m$, for the primary and secondary $\beta$-rays of radium. Phys. Rev. **22**, 375—377, 1906.

**P. Villard,** Les rayons cathodiques dans le champ magnétique. Bull. soc. intern. des électr. **6**, 45—67, 1906.

**V. J. Laine,** Ein Versuch, die Absorption der $\beta$-Strahlen des Radiums in den Elementen als Funktion von deren Konstanten abzuleiten. Phys. Zeitschr. **7**, 419—421, 1906.

**M. Levin,** Über den Ursprung der $\beta$-Strahlen des Thoriums und Aktiniums. Phys. Zeitschr. **7**, 513—519, 1906.

**J. Stark,** Die elektrische Ladung der Träger von Duplet- und Tripletserien. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 111—116, 1906.

**H. Rau,** Beobachtungen an Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 421—423, 1906.

**H. L. Bronson,** On the ionization produced by $\alpha$-rays. Phil. Mag. **11**, 806 bis 812, 1906.

**L. W. Austin,** On an emission of negatively charged particles produced by canal rays. Phys. Rev. **22**, 312—319, 1906.

**E. Rutherford,** The retardation of the velocity of the α particles in passing through matter. Phil. Mag. **11**, 553—554, 1906.

**H. Becquerel,** On some properties of the α-rays emitted by radium and by bodies rendered active by the radium emanation. Phil. Mag. **11**, 722—728, 1906.

**W. H. Bragg,** The α particles of uranium and thorium. Phil. Mag. **11**, 754—768, 1906.

**W. H. Bragg,** Über die α-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **7**, 452 bis 453, 1906.

**W. H. Bragg,** On the ionization of various gases by the α particles of radium. Phil. Mag. **11**, 617—632, 1906.

**B. Kučera u. B. Mašek,** Über die Strahlung des Radiotellurs. I. Phys. Zeitschr. **7**, 337—340, 1906.

**W. B. Huff,** The electrostatic deviation of α-rays from radio-tellurium. Proc. Roy. Soc. **78**, 77—79, 1906.

**M. Levin,** Über die Absorption der α-Strahlen des Poloniums. Phys. Zeitschr. **7**, 519—521, 1906; Sill. Journ. **22**, 8—12, 1906.

**O. Hahn,** On some properties of the α-rays from radiothorium. I. Phil. Mag. **11**, 793—805, 1906; II. **12**, 82—93, 1906.

**O. Hahn,** Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiothoriums. I. Phys. Zeitschr. **7**, 412—419, 1906; II. **7**, 456—462, 1906.

### 5. Die Ionen in Metallen.

**E. Bose,** Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz. Eine direkte Methode zur Bestimmung der Zahl der negativen Leitungselektronen. Phys. Zeitschr. **7**, 373—375, 1906.

**E. Bose,** Nachtrag zu meiner vorläufigen Mitteilung: Über Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz. Phys. Zeitschr. **7**, 462, 1906.

**R. Pohl,** Bemerkung zur Arbeit des Herrn Bose über Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz. Phys. Zeitschr. **7**, 500 bis 502, 1906.

**R. Gans,** Zur Elektronenbewegung in Metallen. Ann. d. Phys. **20**, 293 bis 326, 1906.

**E. Lecher,** Thomsoneffekt in Eisen, Kupfer, Silber und Konstantan. Ann. d. Phys. **19**, 853—867, 1906.

**E. Lecher,** Zur Theorie der Thermoelektrizität. Wien. Ber. **115**, 173—196, 1906; Ann. d. Phys. **20**, 480—502, 1906.

**F. Fischer,** Untersuchungen über die Widerstandsänderung von Palladiumdrähten bei der Wasserstoff-Okklusion. Diss. Gießen 1906, 53 S.; Ann. d. Phys. **20**, 503—526, 1906.

**Ch. Maurain,** Dichroisme, biréfringence et conductibilité de lames métal-

liques minces obtenues par pulvérisation cathodique. C. R. **142**, 870 bis 872, 1906.

**E. H. Hall, L. L. Campbell** and **S. B. Serviss,** On thermoelectric heterogeneity in certain alloys, especially German-silver. Proc. Amer. Acad. **41**, 541—574, 1906.

**E. Horton,** The electrical conductivity of metallic oxides. Phil. Mag. **11**, 505—531, 1906.

**O. Reichenheim,** Über die Elektrizitätsleitung einiger natürlich-kristallisierender Oxyde und Sulfide und des Graphits. Diss. Freiburg 1906, 47 S.

### 6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

**W. C. D. Whetham,** Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Schwefelsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 200—206, 1906.

**F. Horton,** The electrical conductivity of metallic oxides. Phil. Mag. **11**, 505—531, 1906.

**H. Lundén,** Über amphotere Elektrolyte. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**, Nr. 11, 1906.

**A. Hantzsch,** Bemerkungen über Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 57—64, 1906.

**J. Knox,** Zur Kenntnis der Ionenbildung des Schwefels und der Komplexionen des Quecksilbers. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 477—481, 1906.

**K. Arndt,** Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 337—342, 1906.

**F. Kohlrausch** u. **F. Henning,** Das Leitvermögen wässriger Lösungen von Radiumbromid. Ann. d. Phys. **20**, 96—107, 1906.

**W. A. Plotnikow,** Über die Verbindungen von Dimethylpyron mit Trichloressigsäure. Elektrisches Leitvermögen der Lösungen von Äthylbromid, Chloroform und Benzol. Chem. Ber. **39**, 1794—1804, 1906.

**G. Malfitano,** Sur la conductibilité électrique du colloide hydrochloroferrique. C. R. **143**, 172—174, 1906.

**E. Ruppin,** Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers. Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 190—194, 1906.

**G. Boizard,** Sur la conductibilité du sulfate d'ammoniaque dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau. C. R. **142**, 1082—1084, 1906.

**F. Barmwater,** Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. III. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 225—235, 1906.

**A. Broca** et **S. Turchini,** Résistance des électrolytes pour les courants de haute fréquence. C. R. **142**, 1187—1189, 1906.

**R. B. Denison** and **B. D. Steele,** On the accurate measurement of ionic velocities, with applications to various ions. Phil. Trans. **205**, 449 bis 464, 1906.

**P. Walden,** Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. III. Teil: Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen. Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 207—249, 1906.

**W. R. Bousfield,** Ionic size in relation to the physical properties of aqueous solutions. Proc. Roy. Soc. **77**, 377—384, 1906.

**H. C. Jones,** The bearing of hydrates on the temperature coefficients of conductivity of aqueous solutions. Amer. Chem. Journ. **35**, 445—450, 1906.

**T. H. Laby,** On a relation between the velocity and the volume of the ions of certain organic acids and bases. Proc. Cambr. Soc. **13**, 288—295, 1906.

**W. Palmaer,** Einige Bemerkungen über das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 509—511, 1906.

**R. Abegg,** Über die Giltigkeit des Faradayschen Gesetzes für Metalle von verschiedenwertigen Ionen. I. (Mit Experimenten von J. Shukoff). Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 457—459, 1906.

**K. E. Guthe,** Das elektrochemische Äquivalent des Silbers. Ann. d. Phys. **20**, 429—432, 1906.

### 7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

**Sh. Sano,** Über die elektrische Kraft an irgend einem Punkte in einer Flüssigkeit, in welcher ein Diffusionsprozeß vor sich geht. Phys. Zeitschr. **7**, 318—323, 1906.

**G. N. Lewis,** Potential der Sauerstoffelektrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 158—171, 1906; Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 465—476, 1906.

**R. Lucas,** Über das elektrochemische Verhalten der radioaktiven Elemente. Phys. Zeitschr. **7**, 340—342, 1906.

**F. Weigert,** Studien über die Wirkung der Depolarisatoren. I. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 377—382, 1906.

**S. Thöldte,** Berichtigung zur Arbeit über „Die Bestimmung der galvanischen Polarisation". Ann. d. Phys. **19**, 877—878, 1906.

**G. N. Lewis u. R. F. Jackson,** Galvanische Polarisation an einer Quecksilberkathode. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 193—211, 1906.

**J. Billitzer,** Zur Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen. (Bemerkungen zu einigen Versuchen der Herren J. C. Blake, H. M. Goodwin und R. B. Sosman.) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 281—282, 1906.

**A. Thiel,** Elektrokapillarität als Erklärung der Bewegung sich auflösender Kristalle auf Quecksilber. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 257—259, 1906.

**Ch. Nordmann,** Sur les forces électromotrices de contact entre métaux et liquides et sur un perfectionnement de l'ionographie. C. R. **142**, 626 bis 629, 1906.

**A. Bringhenti,** Katalyse und elektromotorische Kräfte. I. Gazz. chim. ital. **36**, 187—215, 1906.

**W. Maitland,** Über das Jod-Potential und das Ferri-Ferro-Potential. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 263—268, 1906.

**F. Haber,** Über Gasketten bei hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 415—416, 1906.

**G. A. Hulett,** Mercurous sulphate and the standard cells. Phys. Rev. **22**, 321—338, 1906.

**A. Smits,** On the introduction of the conception of the solubility of metal ions with electromotive equilibrium. Proc. Amsterdam **9**, 2—9, 1906.

## II. Optik der Elektronen.

### 8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

**G. Jaumann,** Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien. Ann. d. Phys. **19**, 881—917, 1906.

**G. Jaumann,** Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien. Wien. Ber. **115**, 337—390, 1906.

**F. Wacker,** Über Gravitation und Elektromagnetismus. Phys. Zeitschr. **7**, 300—302, 1906.

**G. A. Schott,** On the electron theory of matter and the explanation of fine spectrum lines and of gravitation. Phil. Mag. **12**, 21—29, 1906.

**E. Kohl,** Über eine Erweiterung der Stefanschen Entwicklung des elektromagnetischen Feldes für bewegte Medien. Ann. d. Phys. **20**, 1—34, 1906.

**R. Gans,** Ein rotierendes elektromotorisches Feld. Phys. Zeitschr. **7**, 342 bis 347, 1906.

**P. Hertz,** Zur Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **7**, 347—350, 1906.

**A. H. Bucherer,** Über ein rotierendes elektromotorisches Feld. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn R. Gans. Phys. Zeitschr. **7**, 502—503, 1906.

**O. Heaviside,** The magnetic inertia of a charged conductor in a field of force. Nat. **73**, 582, 1906.

**P. Ehrenfest,** Zur Stabilitätsfrage bei den Bucherer-Langevin-Elektronen. Phys. Zeitschr. **7**, 302—303, 1906..

**W. Kaufmann,** Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Konstitution des Elektrons." Ann. d. Phys. **20**, 639—640, 1906.

**J. D. van der Waals jr.,** Remarques sur la dynamique de l'électron. Arch. Néerl. **11**, 296—306, 1906.

**J. H. Jeans,** On the constitution of the atom. Phil. Mag. **11**, 604—607, 1906.

### 9. Dielektrizität und Magnetismus.

**A. Wüllner** and **M. Wien,** The dielectric strain along the lines of force. Phil. Mag. **11**, 607—609, 1906.

**H. L. Blackwell,** Dispersion in electric double refraction. Proc. Am. Acad. **41**, 645—667, 1906.

**A. Broca,** Pouvoir inducteur spécifique et conductibilité. Viscosité électrique. C. R. **142**, 1328—1330, 1906.

**G. de Villemontée,** Contribution à l'étude des diélectriques liquides. Journ. de phys. **5**, 403—420, 1906.

**R. H. Weber,** Die Magnetisierbarkeit der Manganisalze. Ann. d. Phys. **19**, 1056—1070, 1906.

**B. du Jassonneix,** Sur les propriétés magnétiques des combinaisons du bore et du manganèse. C. R. **142**, 1336—1338, 1906.

**W. Trenkle,** Über das magnetische Verhalten von Eisenpulver verschiedener Dichte. Ann. d. Phys. **19**, 692—714, 1906.

**B. O. Peirce,** On the permeability and the retentiveness of a mass of fine iron particles. Proc. Amer. Acad. **42**, 85—91, 1906.

**O. Scarpa,** Ricerche magnetiche e ottiche su alcuni colloidi magnetici. N. Cim. **11**, 80—113, 162—185, 1906.

**E. F. Burton** and **P. Phillips,** The susceptibility of iron in colloidal solution. Proc. Cambridge Soc. **13**, 260—268, 1906.

**A. Heydweiller,** Über die Thomsonsche Magnetisierungswärme; Entgegnung auf eine Bemerkung des Herrn E. Warburg. Ann. d. Phys. **20**, 207 bis 208, 1906.

**D. Mazzotto,** Das magnetische Altern des Eisens und die Molekulartheorie des Magnetismus. Phys. Zeitschr. **7**, 262—266, 1906.

**F. Piola** e **L. Tieri,** Variazioni magnetiche prodotte nel ferro colla torsione. Lincei Rend. **15**, 566—574, 1906.

**K. Honda** u. **T. Terada,** Die Wirkungen der Spannung auf die Magnetisierung und ihre wechselseitigen Beziehungen zur Änderung der elastischen Konstanten durch die Magnetisierung. Phys. Zeitschr. **7**, 465 bis 471, 1906.

**E. Kempken,** Experimentaluntersuchungen zur Konstitution permanenter Magnete. Diss. Tübingen 1906, 32 S.

## 10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

**M. Cantor,** Die Strahlung des schwarzen Körpers und das Dopplersche Prinzip. Ann. d. Phys. **20**, 333—344, 1906.

**J. Swinburne,** The question of temperature and efficiency of thermal radiation. Proc. Phys. Soc. **20**, 33—48, 1906.

**J. H. Jeans,** On the thermodynamical theory of radiation. Phil. Mag. **12**, 57—60, 1906.

**P. Ehrenfest,** Bemerkung zu einer neuen Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes. Phys. Zeitschr. **7**, 527—528, 1906.

**P. Ehrenfest,** Zur Planckschen Strahlungstheorie. Phys. Zeitschr. **7**, 528 bis 532, 1906.

**M. Laue,** Zur Thermodynamik der Interferenzerscheinungen. Ann. d. Phys. **20**, 365—378, 1906.

**M. Laue,** Die spektrale Zerlegung des Lichtes durch Dispersion. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 170—180, 1906.

**A. Einstein,** Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption. Ann. d. Phys. **20**, 199—206, 1906.

**W. Nernst,** Über die Helligkeit glühender schwarzer Körper und über ein einfaches Pyrometer. Phys. Zeitschr. **7**, 380—383, 1906.

**J. T. Bottomley,** Thermal radiation at very low temperatures. Rep. Brit. Ass. South Africa 1905, 330—332.

**L. W. Hartmann,** Concerning the temperature of the Nernst lamp. Phys. Rev. **22**, 351—356, 1906.

**H. Rubens,** Le rayonnement des manchons à incandescence. Journ. de phys. **5**, 306—326, 1906.

**H. Rubens,** Emissionsvermögen und Temperatur des Auerstrumpfes bei verschiedenem Cergehalt. Ann. d. Phys. **20**, 593—600, 1906.

**W. Wundt,** Über die Bestimmung der Sonnentemperatur. Phys. Zeitschr. 384—387, 1906.

**E. C. C. Baly** and **A. W. Stewart,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. Part. I. The chemical reactivity of the carbonyl group. Journ. Chem. Soc. **89**, 489—501, 1906; Part II. The $\alpha$-diketones and quinones. Journ. Chem. Soc. **89**, 502—514, 1906; Part. III. The nitroanilines and the nitrophenols. Journ. Chem. Soc. **89**, 514—530, 1906. Part. IV. The reactivity of the substituted quinones. Journ. Chem. Soc. **89**, 618—631, 1906. Part. V. The iso-nitroso-compounds. Journ. Chem. Soc. **89**, 966—982, 1906. Part VI. The phenyl hydrazones of simple aldehydes and ketones. Journ. Chem. Soc. **89**, 982—998, 1906.

**W. N. Hartley,** The study of absorption spectra in relation to the chemical structure of colourless and coloured substances. Chem. News **94**, 29—31, 40—41, 1906.

**A. Rosenheim** u. **V. J. Meyer,** Notiz über die Absorptionsspektra von Lösungen isomerer komplexer Kobaltsalze. Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 28—83, 1906.

**A. Byk,** Über die Absorptionsspektra komplexer Kupferverbindungen im Violett und Ultraviolett. Chem. Ber. **39**, 1243—1249, 1906.

**J. Becquerel,** Sur les variations des bandes d'absorption d'un cristal dans un champ magnétique. C. R. **142**, 775—779, 874—876, 1906.

**J. Becquerel,** Sur la corrélation entre les variations des bandes d'absorption des cristaux dans un champ magnétique et la polarisation rotatoire magnétique. C. R. **142**, 1144—1146, 1906.

**B. E. Moore,** Spektroskopische Studie an Lösungen von Kupfer und Kobalt. Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 641—682, 1906.

**E. C. C. Baly** u. **C. H. Desh,** Beziehungen zwischen ultravioletten Absorptionsspektren und physikalisch-chemischen Vorgängen. Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 485—501, 1906; Astrophys. Journ. **23**, 110—127, 1906.

**Ch. Maurain,** Dichroïsme, biréfringence et conductibilité de lames métalliques minces obtenues par pulvérisation cathodique. C. R. **142**, 870 bis 872, 1906.

**R. Sissingh,** Note sur la réflexion métallique. Arch. Néerl. **11**, 206—223, 1906.

**S. Nakamura,** Über die Wirkung einer permanenten mechanischen Ausdehnung auf die optischen Konstanten einiger Metalle. Ann. d. Phys. **20**, 807—832, 1906.

**V. F. Heß,** Über eine Modifikation der Pulfrichschen Formel, betreffend das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der beim Mischen eintretenden Volumänderung. Wien. Ber. **115**, 459—477, 1906.

**H. A. Miers** and **F. Isaac,** The refractive indices of crystallising solutions, with especial reference to the passage from the metastable to the labile condition. Journ. Chem. Soc. **89**, 413—454, 1906.

**Ch. Moureu,** Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique. Ann. chim. phys. **7**, 536—567, 1906.

**C. Chéveneau,** Sur l'indice de réfraction des corps dissous dans d'autres dissolvants que l'eau. C. R. **142**, 1520—1522, 1906.

**H. M. Reese,** On optical rotation. Phys. Rev. **22**, 265—278, 1906.

**W. Marckwald** u. **R. Meth,** Über die optisch-aktiven 1-Methyl-cyclohexyliden-(4)-essigsäuren. Chem. Ber. **89**, 2035—2038, 1906.

**A. Klages** u. **R. Ritter,** Über optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe. III. Chem. Ber. **39**, 1938—1942, 1906.

**Chr. Winter,** Zur Theorie der optischen Drehung. Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 257—280, 1906.

**W. Voigt,** Über das optische Verhalten von Kristallen der hemiëdrischen Gruppe des monoklinen Systems. Phys. Zeitschr. **7**, 267—269, 1906.

**W. Voigt,** Über die sog. innere konische Refraktion bei pleochroitischen Kristallen. Ann. d. Phys. **20**, 108—126, 1906.

**W. Voigt,** Erwiderung. Ann. d. Phys. **20**, 196—198, 1906.

**E. Sommerfeldt,** Zur Theorie der optisch zweiachsigen Kristalle mit Drehungsvermögen. Phys. Zeitschr. **7**, 266, 1906.

**E. Sommerfeldt,** Über die Struktur der optisch-aktiven monoklin-hemiëdrischen Kristalle. (Erwiderung an Herrn W. [Voigt.) Phys. Zeitschr. **7**, 390—392, 1906.

**F. E. Wright,** The determination of the feldspars by means of their refractive indices. Sill. Journ. **21**, 361—363, 1906.

**H. Joachim,** Über Interferenzerscheinungen an aktiven Kristallplatten im polarisierten Lichte. Diss. Göttingen 1906, 117 S.

### 11. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

**G. Woker,** On theory of fluorescence. Journ. phys. chem. **10**, 370—391, 1906.

**C. Camichel,** Recherches expérimentales sur la fluorescence. Ann. de Toulouse **7**, 417—442, 1905.

**R. W. Wood,** Fluorescence and Lamberts law. Phil. Mag. **11**, 782—788, 1906.

**R. W. Wood,** Fluoreszenz und Lambertsches Gesetz. Phys. Zeitschr. **7**, 475—479, 1906.

**Ch. de Watteville,** Sur un nouveau dispositif pour la spectroscopie des corps phosphorescents. C. R. **142**, 1078—1080, 1906.

**J. Guinchant,** L'émission de lumière à basse température. Rev. scient. **6**, 97—104, 1906.

**H. W. Morse,** Studies on fluorite. I. The fluorescence of fluorite. II. The thermo-luminescence of fluorite. III. Gaseous and liquid inclusions in fluorspar. Proc. Amer. Acad. **41**, 585—613, 1906.

**E. L. Nichols** and **E. Merritt,** Studies in luminescence. VI. The decay of phosphorescence in sidot blende. Phys. Rev. **22**, 279—293, 1906.

**P. Borissow,** Lumineszenz einiger organischer Verbindungen bei Temperaturen zwischen $+100^0$ und $-190^0$. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 249—346, 1905.

**W. Crookes,** On the effect of calcium in developing the phosphorescence of same rare earths. Chem. News **93**, 143—144, 1906.

**R. Marc,** Über die Phosphoreszenzspektra (Kathodolumineszenzspektra) der seltenen Erden und die drei neuen Crookesschen Elemente Ionium, Incognitum und Viktorium. Chem. Ber. **39**, 1392—1395, 1906.

**P. Schuhknecht,** Untersuchungen über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Diss. Leipzig 1906, 38 S.

**A. Pochettino,** Ulteriori ricerche sulla luminescenza catodica nei cristalli. N. Cim. **10**, 395—406, 1905.

**G. Urbain,** Phosphorescence cathodique de l'europium dilué dans la chaux. Étude du système phosphorescent ternaire: chaux-gadoline-europine. C. R. **142**, 1518—1521, 1906.

**A. Turpain,** Les rayons N et les expériences de contrôle. Rev. scient. **5**, 491—494, 1906.

**A. Turpain,** A propos des rayons N. Journ. de phys. **5**, 343—349, 1906.

**J. Guinchant,** Les expériences sur la photographie des rayons N. Rev. scient. **6**, 55—56, 1906.

## 12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

**J. Stark,** Zur Kenntnis des Bandenspektrums. Phys. Zeitschr. **7**, 355—361, 1906.

**J. Stark,** Über polarisierte Lichtemission bewegter Atomionen senkrecht zur Translationsrichtung. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 104—110, 1906.

**J. Stark,** Die elektrische Ladung der Träger von Duplet- und Tripletserien. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 111—115, 1905; Phys. Zeitschr. **7**, 249—251, 1906.

**J. Stark,** Spectral series in relation to ions. Nat. **73**, 533—534, 1906.

**J. Stark,** Über den Zusammenhang zwischen Translation und Strahlungsintensität positiver Atomionen. Phys. Zeitschr. **7**, 251—256, 1906.

**J. Stark,** Optische Effekte der Translation von Materie durch den Äther. Phys. Zeitschr. **7**, 353—355, 1906.

**G. F. Hull,** An investigation of the influence of electric fields on spectrum lines: preliminary note. Proc. Roy. Soc. **78**, 80—81, 1906.

**B. Galitzin** u. **J. Willp,** Spektroskopische Untersuchungen. Mém. Petersbourg **17**, Nr. 6, 112 S., 1906.

**J. E. Purvis,** The influence of very strong electromagnetic fields on the spark spectra of (1) vanadium and (2) platinum and iridium. Trans. Cambr. Soc. **20**, 193—214, 1906.

**N. Vaccaro,** Lo spettro dell'azoto nell campo magnetico. N. Cim. **11**, 222 bis 226, 1906.

**T. S. Elston,** Recent formulae for distribution of spectrum lines in series. Astrophys. Journ. **23**, 162—165, 1906.

**T. S. Elston,** A theory for the distribution of spectral lines in series. Astrophys. Journ. **23**, 346—347, 1906.

**J. J. Thomson,** A theory of the widening of lines in the spectrum. Proc. Cambr. Soc. **13**, 318—321, 1906.

**P. G. Nutting,** Line structure. II. Theory of broadening, doubling, and reversal. Astrophys. Journ. **23**, 220—232, 1906.

**E. Gehrcke** u. **O. von Baeyer,** Über die Anwendung der Interferenzpunkte an planparallelen Platten zur Analyse feinster Spektrallinien. Ann. d. Phys. **20**, 269—292, 1906.

**W. J. Humphreys,** An attempt to find the cause of the width and of the pressure-shift of spectrum lines. Astrophys. Journ. **23**, 233—247, 1906.

**P. Zonta,** Su la teoria degli spettri multipli. N. Cim. **11**, 237—242, 1906.

**F. Exner** u. **E. Haschek,** Über Linienverschiebungen in den Spektren von *Ca*, *Sn* und *Zn*. Wien. Ber. **115**, 523—545, 1906.

**F. Kurlbaum** u. **G. Schulze,** Temperatur nichtleuchtender, mit Metallsalzen gefärbter Flammen. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 239—247, 1906.

**R. Küch** u. **T. Retschinsky,** Photometrische und spektrophotometrische Messungen am Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck. Ann. d. Phys. **20**, 563—583, 1906.

**R. Lindemann,** Über lichtelektrische Photometrie und über die Natur der lichtelektrisch wirksamen Strahlung des Kohlenbogens. Ann. d. Phys. **19**, 807—840, 1906.

**B. Walter,** Über das Spektrum des elektrischen Hochspannungslichtbogens in Luft. Ann. d. Phys. **19**, 874—876, 1906.

**B. Walter,** Das Spektrum des von den Strahlen des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes. Ann. d. Phys. **20**, 327—332, 1906.

**R. E. Loving,** The arc in high vacua. Astrophys. Journ. **22**, 285—304, 1906.

**C. Fredenhagen,** Spektralanalytische Studien. Ann. d. Phys. **20**, 133—173, 1906.

**K. von Mosengeil,** Phosphoreszenz von Stickstoff und von Natrium. Ann. d. Phys. **20**, 833—836, 1906.

**Th. Lyman,** The spectrum of hydrogen in the region of extremely short wave-length. Astrophys. Journ. **23**, 181—210, 1906.

**G. Urbain,** Poids atomique et spectre d'étincelle du terbium. C. R. **142**, 957—959, 1906.

**R. Schmidt,** Spektrum eines neuen in der Atmosphäre enthaltenen Gases. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 277—282, 1906.

**A. Amerio,** L'emissione del carbone in alcune fiamme. Atti di Torino **41,** 328—338, 1906.

**F. Lowater,** The spectra of sulphur dioxide. Astrophys. Journ. **23,** 324 bis 342, 1906.

**Ch. Fabry** et **H. Buisson,** Mesures de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour l'établissement d'un système de repères spectroscopiques. C. R. **143,** 165—167, 1906.

**G. Millochau,** Sur la photographie du spectre infra-rouge. C. R. **142,** 1407 bis 1408, 1906.

**G. Millochau,** Sur une mesure préliminaire des raies du spectre solaire dans les radiations infra-rouges. C. R. **143,** 108—110, 1906.

**E. Gehrcke** u. **O. von Baeyer,** Über die Erzeugung roten Lichtes in der Quecksilberlampe. Elektrot. Zeitschr. **27,** 383—384, 1906.

**M. Bertram,** Die Bogenspektra von Neodym und Praseodym. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4,** 16—43, 1906.

**G. Eberhard,** Spektroskopische Untersuchung der Terbiumpräparate von Dr. G. Urbain. Berl. Ber. 1906, 384—404.

**L. Grebe,** Über die Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett. Diss. Bonn 1905, 30 S.; Zeitschr. f. wiss. Phot. **3,** 376—395, 1905.

**E. Ladenburg** u. **E. Lehmann,** Über das Absorptionsspektrum des Ozons. Verh. d. D. Phys. Ges. **8,** 125—135, 1906.

### 13. Röntgenstrahlen.

**J. F. Koch,** Über den heutigen Stand der Röntgenelektrotechnik. Elektrot. Zeitschr. **27,** 705—710. 1906.

**Negler,** Nouvelles recherches sur les ampoules productrices de rayons X. C. R. **142,** 783—784, 1906.

**E. Marx,** Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen; Experimentaluntersuchung. Ann. d. Phys. **20,** 677—722, 1906.

**H. A. Bumstead,** The heating effects produced by Röntgen rays in different metals, and their relation to the question of changes in the atom. Sill. Journ. **21,** 1—24, 1906.

**W. Wien,** Über die Energie der Röntgenstrahlen. Sitzber. Phys.-Med. Ges. zu Würzburg **1905,** 18—24.

**J. J. Thomson,** On secondary Röntgen radiation. Proc. Cambr. Soc. **13,** 322—324, 1906.

**Ch. G. Barkla,** Secondary Röntgen radiation. Phil. Mag. **11,** 812—828, 1906.

**K. Hahn,** Die ladende Wirkung der Röntgenstrahlen. Diss. Gießen 1906, 46 S.

**A. S. Eve,** The absorption of the $\gamma$-rays of radioactive substances. Phil. Mag. **11,** 586—595, 1906.

**P. Schuhknecht,** Untersuchungen über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Diss. Leipzig 1906, 38 S.

## III. Chemische Elektronik.

### 14. Atom- und Valenzlehre.

**J. H. Jeans,** On the constitution of the atom. Phil. Mag. **11,** 604—607, 1906.

**J. J. Thomson,** On the number of corpuscles in an atom. Phil. Mag. **11,** 769—781, 1906.

**C. Zenghelis,** Das periodische System und die methodische Einteilung der Elemente. Chem. Ztg. **30,** 294—295, 316—317, 1906.

**J. Traube,** Die Volumtheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **3,** 168—184, 1906.

**J. Traube,** Volumtheorie und Elektronentheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **3,** 184—189, 1906.

**J. N. Brönsted,** Studien zur chemischen Affinität. I. Zeitschr. f. phys. Chem **55** 371—382, 1906.

**G. Tammann,** Über die Fähigkeit der Elemente miteinander Verbindungen zu bilden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **49,** 113—121, 1906.

**H. Landolt,** Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **55,** 589—621, 1906.

**E. C. C. Baly** and **A. W. Stewart,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. I. The chemical reactivity of the carbonyl group. Journ. Chem. Soc. **89,** 489—501, 1906. II. The $\alpha$-diketones and quinones. Journ. Chem. Soc. **89.** 502—514, 1906. III. The nitroanilines and the nitrophenols. Journ. Chem. Soc. **89,** 514—530, 1906. IV. The radioactivity of the substituted quinones. Journ. Chem. Soc. **89,** 618—631. V. The iso-nitroso-compounds. Journ. Chem. Soc. **89,** 966—982, 1906. VI. The phenyl hydrazones of simple aldehydes and ketones. Journ. Chem. Soc. **89,** 982—998, 1906.

**Th. W. Richards** and **R. Cl. Wells,** A revision of the atomic weights of sodium and chlorine. Chem. News **93,** 175—177, 181—183, 192—195, 202—203, 218—219, 228—230, 237—239, 253—254, 260—262, 276—280, 287—288, 1906.

**Ph. A. Guye,** Über das Atomgewicht des Stickstoffs. Chem. Ber. **39,** 1470 bis 1476, 1906.

**Ph. A. Guye,** Revue sur la revision des poids atomiques. Journ. chim. phys. **4,** 174—185, 1906.

**G. Urbain,** Poids atomique et spectre d'étincelle du terbium. C. R. **142,** 957—959, 1906.

**E. C. C. Baly** u. **C. H. Desh,** Beziehungen zwischen ultravioletten Absorptionsspektren und physikalisch-chemischen Vorgängen. Zeitschr. f. phys. Chem. **55,** 485—501, 1906; Astrophys. Journ. **23,** 110—127, 1906.

**G. D. Hinrichs,** Sur le poids absolu du terbium. C. R. **142,** 1196—1197, 1906.

**H. Mehler,** Über das Atomgewicht des Wismuts. Erlanger Ber. **37**, 343 bis 378, 1906.

**A. Gutbier,** Das Atomgewicht des Tellurs. Erlanger Ber. **37**, 270—311, 1906.

## 15. Katalyse.

**W. Ipatjew,** Einfluß des Druckes auf den Gang der Katalyse. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 63—75, 1906.

**B. Szilárd,** Sur l'autocatalyse et décomposition d'un système photochimique, C. R. **142**, 1212—1214, 1906.

## 16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

**M. G. Levi e M. Voghera,** Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti. Lincei Rend. **15**, 322—328, 363—369, 1906.

**O. Dony-Hénault,** Bemerkung über die Bildung von elektrolytischem Chrommetall. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 329—330, 1906.

**R. Mewes,** Über elektrolytische Metallgewinnung. Elektrochem. Zeitschr. **13**, 11—15, 1906.

**E. Müller u. P. Bahntje,** Über die Wirkung organischer Kolloide auf die elektrolytische Kupferabscheidung (Glanzgalvanisation). Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 317—321, 1906.

**R. Lucas,** Über das elektrochemische Verhalten der radioaktiven Elemente. Phys. Zeitschr. **7**, 340—342, 1906.

**B. Szilárd,** Über die elektrolytische Darstellung der Alkoholate und der Alkoholat-Carbonsäureester. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 393—395, 1906.

**J. Zedner,** Über das chemische und physikalische Verhalten der Nickeloxyd-Elektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 463—473, 1906.

## 17. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

**E. Warburg u. G. Leithäuser,** Über die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft. Berl. Ber. 1906, 507.

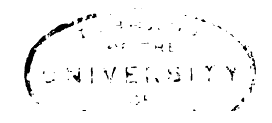
**E. Warburg u. G. Leithäuser,** Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch stille Gleichstromentladung aus metallischen Elektroden. III. Ann. d. Phys. **20**, 734—742, 1906.

**E. Warburg u. G. Leithäuser,** Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf die atmosphärische Luft. IV. Ann. d. Phys. **20**, 743—751, 1906.

**E. Warburg u. G. Leithäuser,** Über den Einfluß der Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft. V. Ann. d. Phys. **20**, 751—758, 1906.

**R. Pohl,** Über die Einwirkung stiller elektrischer Entladung auf Ammoniak und Sauerstoff. Diss. Berlin 1906, 45 S.





**P. Cermak,** Über den Gleichgewichtspunkt zwischen der ozonbildenden und ozonzerstörenden Wirkung der Spitzenentladung im Sauerstoff. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 268—276, 1906.

**F. Ruß,** Über den Einfluß des Gefäßmaterials und des Lichtes auf die Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 409—412, 1906.

**F. Ruß,** Zerlegung von Formaldehyd durch stille elektrische Entladung. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 412—413, 1906.

**V. Kohlschütter** u. **R. Müller,** Über kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 365—377, 1906.

**W. H. Bragg** and **R. D. Kleeman,** On the recombination of ions in air and other gases. Phil. Mag. **11**, 466—484, 1906.

### 18. Chemische Wirkungen des Lichtes.

**W. Wildermann,** Galvanic cells produced by the action of light. — The chemical statics and dynamics of reversible and irreversible systems under the influence of light. II. Proc. Roy. Soc. **77**, 274—276, 1906.

**S. Chadwick, J. E. Ramsbottom** u. **D. L. Chapman,** Die Wirkung von ultraviolettem Licht auf feuchtes und trockenes Kohlendioxyd. Proc. Chem. Soc. **22**, 23, 1906.

**R. Luther** u. **E. Goldberg,** Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen. I. Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 43—56, 1906.

**F. D. Chatteway,** The action of light on benzaldehydephenylhydrazone. Journ. Chem. Soc. **89**, 462—467, 1906.

**A. Bach,** Einwirkung des Lichts auf Uranylacetat. Chem. Ber. **39**, 1672 bis 1673, 1906.

**G. W. A. Foster,** The action of light on potassium ferrocyanide. Journ. Chem. Soc. **89**, 912—920, 1906.

**W. Ritz,** Sur la photographie des rayons infrarouges. C. R. **143**, 167 bis 169, 1906.

**M. Trautz** u. **A. Anschütz,** Beobachtungen über den Einfluß des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **55**. 442—448, 1906.

## IV. Radioaktivität.

### 19. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie, Apparate.

**J. Tafel,** Über die Chemie der radioaktiven Stoffe. Festvortrag. Sitzber. Phys.-Med. Ges. zu Würzburg **1905**, 116—128, 129—140.

**P. Gruner,** Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalles. A. Francke, Bern 1906, 103 S.

**P. Gruner,** Tabellen für die theoretische Abklingung der $\beta$-Strahlung von induzierter Radiumaktivität und von Radiumemanation. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 117—119, 1906.

**G. Le Bon,** La dissociation universelle de la matière. Rev. scient. **5**, 705 bis 709, 1906.

**G. Sagnac,** Une relation possible entre la radioactivité et la gravitation. Journ. de phys. **5**, 455—462, 1906.

**J. Königsberger,** Über den Temperaturgradienten der Erde bei Annahme radioaktiver und chemischer Prozesse. Phys. Zeitschr. **7**, 297—300, 1906.

**A. S. Eve,** The measurement of radium in minerals by the $\gamma$-radiation. Sill. Journ. **22**, 4—7, 1906.

### 20. Wärme und Strahlung aus aktiven Stoffen.

**E. Rutherford,** The retardation of the velocity of the $\alpha$-particles in passing through matter. Phil. Mag. **11**, 553—554, 1906.

**H. Becquerel,** On some properties of the $\alpha$-rays emitted by radium and by bodies rendered active by the radium emanation. Phil. Mag. **11**, 722—728, 1906.

**W. H. Bragg,** On the ionization of various gases by the $\alpha$ particles of radium. Phil. Mag. **11**, 617—632, 1906.

**W. H. Bragg,** The $\alpha$ particles of uranium and thorium. Phil. Mag. **11**, 754—768, 1906.

**W. H. Bragg,** Über die $\alpha$-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **7**, 452 bis 453, 1906.

**B. Kučera u. B. Mašek,** Über die Strahlung des Radiotellurs. I. Phys. Zeitschr. **7**, 337—340, 1906.

**O. Hahn,** On some properties of the $\alpha$-rays from radiothorium. I. Phil. Mag. **11**, 793—805, 1906; II. **12**, 82—93, 1906.

**O. Hahn,** Über einige Eigenschaften der $\alpha$-Strahlen des Radiothoriums. I. Phys. Zeitschr. **7**, 412—419, 1906; II. **7**, 456—462, 1906.

**M. Levin,** On the absorption of the $\alpha$-rays from polonium. Sill. Journ. **22**, 8—12, 1906.

**M. Levin,** Über die Absorption der $\alpha$-Strahlen des Poloniums. Phys. Zeitschr. **7**, 519—521, 1906.

**W. B. Huff,** The electrostatic deviation of $\alpha$-rays from radio-tellurium. Proc. Roy. Soc. **78**, 77—79, 1906.

**M. Levin,** Über den Ursprung der $\beta$-Strahlen des Thoriums und Aktiniums. Phys. Zeitschr. **7**, 513—519, 1906.

**S. J. Allen,** The velocity, and ratio $e/m$, for the primary and secondary $\beta$-rays of radium. Phys. Rev. **22**, 375—377, 1906.

**V. J. Laine,** Ein Versuch, die Absorption der $\beta$-Strahlen des Radiums in den Elementen als Funktion von deren Konstanten abzuleiten. Phys. Zeitschr. **7**, 419—421, 1906.

**J. A. Mc Clelland** and **F. E. Hackett,** Secondary radiation from compounds. Trans. Dublin Soc. **13**, 258—259, 1906.

**A. S. Eve,** The absorption of the $\gamma$-rays of radioactive substances. Phil. Mag. **11,** 586—595, 1906.

## 21. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

**F. Giesel,** $\beta$-Polonium. Chem. News **93,** 145—146, 1906.

**St. Meyer** u. **E. von Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. VI. Über Radium $F$ (Polonium). Wien. Ber. **115**, 63—88, 1906.

**St. Meyer** u. **E. von Schweidler,** Bemerkung zu der Mitteilung der Frau Sklodowska Curie „Über die Zeitkonstante des Poloniums; Nachtrag". Phys. Zeitschr. **7,** 257—258, 1906.

**W. Marckwald,** Über Polonium und Radiotellur. Phys. Zeitschr. **7,** 369 bis 370, 1906.

**F. Henrich,** Über Radiotellur. Erlanger Ber. **37,** 316—320, 1905.

**F. v. Lerch,** Trennungen des Radiums $C$ vom Radium $B$. Wien. Ber. **115,** 197—208, 1906; Ann. d. Phys. **20,** 345—354, 1906.

**H. L. Bronson,** On the periods of transformation of radium $A$, $B$ and $C$. Phil. Mag. **12,** 73—82, 1906.

**B. B. Boltwood,** Die Radioaktivität von Radiumsalzen. Phys. Zeitschr. **7,** 489—492, 1906.

**B. B. Boltwood,** The radioactivity of the salts of radium. Sill. Journ. **21,** 409—414, 1906.

**F. Kohlrausch** u. **F. Henning,** Das Leitvermögen wässriger Lösungen von Radiumbromid. Ann. d. Phys. **20,** 96—107, 1906.

**E. Rutherford** and **B. B. Boltwood,** The relative proportion of radium and uranium in radioactive minerals. Sill. Journ. **22,** 1—3, 1906.

**G. A. Blanc,** Ricerche su un nuovo elemento presentante i caratteri radioattivi del torio. Lincei Rend. **15,** 328—335, 349—355, 1906.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität des Thoriums. Phys. Zeitschr. **7,** 445—452, 1906.

**H. M. Dadourian,** Die Radioaktivität von Thorium. Phys. Zeitschr. **7,** 453 bis 456, 1906.

**H. M. Dadourian,** The radioactivity of thorium. Sill. Journ. **21,** 427—432, 1906.

**B. B. Boltwood,** Die Radioaktivität von Thoriummineralien und Salzen. Phys. Zeitschr. **7,** 482—489, 1906.

**B. B. Boltwood,** The radioactivity of thorium minerals and salts. Sill. Journ. **21,** 415—426, 1906.

**H. N. Mc Coy** and **W. H. Roß,** The relation between radioactivity and the composition of thorium compounds. Sill. Journ. **21,** 433—443, 1906.

**T. Godlewski,** Über die Eigenschaften des Aktiniums. Jahrb. d. Rad. u. El. **3,** 134—167, 1906.

**O. Hahn,** A new product of actinium. Nat. **73,** 559—560, 1906; Chem. Ber. **39,** 1605—1607, 1906.

**R. Lucas,** Über das elektrochemische Verhalten der radioaktiven Elemente. Phys. Zeitschr. **7**, 340—342, 1906.

## 22. Radioaktive Umwandlung.

**P. Ewers,** Über das Vorkommen von Argon und Helium in den Gasteiner Thermalquellen. Phys. Zeitschr. **7**, 224—225, 1906.

**Ch. Moureu,** Sur les gaz des sources thermales. Détermination des gaz rares; présence générale de l'argon et de l'helium. C. R. **142**, 1155 bis 1158, 1906.

## 23. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

**A. Righi,** Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika unter der Einwirkung von Radiumstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 228—229, 1906.

**U. Grassi,** Le emanazioni del radio aumentano la conduttività dell'acqua. N. Cim. **10**, 318—322, 1906.

**F. Kohlrausch,** Über die Wirkung der Becquerelstrahlen auf Wasser. Ann. d Phys. **20**, 87—95, 1906.

**G. Jaffé,** Sur la conductibilité électrique de l'éther de pétrole sous l'action du radium. Journ. de phys. 5, 263—270, 1906.

**H. L. Bronson,** On the ionization produced by $\alpha$-rays. Phil. Mag. **11**, 806 bis 812. 1906.

**A. A. C. Swinton,** The effect of radium in facilitating the visible electric discharge in vacuo. Phil. Mag. **12**, 70—73, 1906.

**B. Sabat,** Über den Einfluß der Radiumstrahlen auf das Leitvermögen der Elektrolyte. Krak. Anz. **1906**, 62—79.

**H. Greinacher,** Über die durch Radiotellur hervorgerufene Fluoreszenz von Glas, Glimmer und Quarz. Phys. Zeitschr. **7**, 225—228, 1906.

**P. L. Mercanton,** Über Explosionsgefahr bei Radium und die Undurchdringlichkeit des erhitzten Glases für die Radiumemanation. Phys. Zeitschr. **7**, 372—373, 1906.

**W. A. D. Rudge,** The action of radium and other salts on gelatin. Proc. Cambr Soc. **13**, 258—259, 1906.

**J. B. Barke,** On the action of radium on gelatin. Electr. **57**, 342—343, 1906.

**C. W. R.,** The action of $\alpha$ radiation on diamonds. Nat. **74**, 271, 1906.

**W. P. Jorissen u. W. E. Ringer,** Einfluß von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas (und auf gewöhnliches Knallgas). II. Chem. Ber. **39**, 2093 bis 2098, 1906.

## 24. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

**N. R. Campbell,** The radioactivity of metals and their salts. Proc. Cambr. Soc. **13**. 282 - 287, 1906.

**A. Becker,** Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches. Ann. d. Phys. **20**, 634—638, 1906.

**O. Angelucci,** Separazione quantitativa del radiotorio dai fanghi di Echaillon e Salins-Moutiers. Lincei Rend. **15**, 497—500, 1906.

**R. Nasini** e **M. G. Levi,** Sulla radioattività della sorgente di Fiuggi presso Anticoli. Lincei Rend. **15**, 307—308, 1906.

**H. W. Schmidt** u. **K. Kurz,** Über die Radioaktivität von Quellen im Großherzogtum Hessen und Nachbargebieten. Phys. Zeitschr. **7**, 209—224, 1906.

**F. Dienert,** Sur la radioactivité des sources d'eau potable. C. R. **142**, 883 bis 885, 1906.

**P. Ewers,** Über das Vorkommen von Argon und Helium in den Gasteiner Thermalquellen. Phys. Zeitschr. **7**, 224—225, 1906.

**P. Curie** et **A. Laborde,** Sur la radioactivité des gaz qui proviennent de l'eau des sources thermales. C. R. **142**, 1462—1465, 1906.

**G. Costanzo** u. **C. Negro,** Über die Radioaktivität des Schnees. Phys. Zeitschr. **7**, 350—353, 1906.

# Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

3. Band. Jahr 1906. Heft 4.

## Originalabhandlungen.

# Das Studium der Absorptionsspektren farbloser und gefärbter Substanzen in Beziehung zu ihrer chemischen Struktur.[1])

Von **Walter Noel Hartley.**

Die Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme der dem Benzoltypus angehörenden, zeigen eine kontinuierliche Absorption der ultravioletten Strahlen; dagegen zeigen die aromatischen Kohlenwasserstoffe, von dem der Struktur nach einfachsten Benzol angefangen, Spektren mit Absorptionsbanden. Benzol weist verschiedene Banden auf und Banden, die auch verschieden angeordnet sind, wenngleich sie augenscheinlich in Beziehung zueinander stehen, und zwar je nachdem, ob es in Gestalt von Dampf, oder in alkoholischer Lösung untersucht wird.[2]) Befindet sich die Substanz in dampfförmigem Zustande, so finden sich Unterschiede, und diese hängen ab: erstens von der Temperatur, zweitens vom Druck und endlich auch von der Schichtdicke des untersuchten Dampfes. Das Spektrum ist sehr kompliziert: an einer Photographie, die in meinem Laboratorium mit einer 12 cm langen mit Benzoldampf gesättigten Lüftsäule bei einer Temperatur von 25° und einem Barometerdruck von 759,5 mm aufgenommen worden war, wurden nicht weniger als 91 enge Banden gemessen. Befindet sich der Kohlenwasserstoff in Lösung, so ändert sich das Spektrum je nach der Menge der Substanz, welche von den Strahlen durchsetzt wird, und je nach der Konzentration der Lösung. Wenn man mit Instrumenten von ge-

1) Vortrag, gehalten auf dem Internat. Kongreß für angewandte Chemie in Rom, 1906.

2) Pauer, Wied. Ann. **42**, 663—665, 1891. — W. Friederichs, Zeitschrift f. wissensch. Photographie **3**, 154, 1905. — s. a. L. Grebe, Zeitschr. f. wissensch. Photographie 3, 376, 1905.

ringer Dispersion arbeitet, etwa mit den gebräuchlichen Quarzspektrographen, so treten im Spektrum des Benzols in alkoholischer Lösung acht Banden oder Bandengruppen auf. Davon erweisen sich sechs als von besonderer Bedeutung, und von diesen sechs sind wiederum vier nicht nur besser definiert, sondern auch beständiger oder von größerer Intensität und Breite als die übrigen, und es scheint, daß sie in ihrer Konstitution untereinander ähnlich sind. Eine ähnliche Gruppe von vier Banden tritt in den Spektren der Lösungen von Naphthalin, Anthrazen und Phenanthren auf, doch liegen diese Banden bei um so weniger brechbaren Strahlen, je komplizierter die Moleküle sind; so beginnt eine der Banden des Anthrazens im Violett. Die spektrographische Untersuchung organischer Produkte wurde erstmalig mit Nutzen bei der Untersuchung ätherischer Öle angewendet[1]), welche Artikel von bedeutendem Handelswert bilden. Die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen Spektren mit verschiedenem Absorptionsvermögen, aber ohne Absorptionsbanden; von diesen Substanzen sind fünfunddreißig untersucht worden. Aus vielen ätherischen Ölen aber wurden Substanzen von verschiedener Konstitution abgeschieden, welche ein starkes Absorptionsvermögen besitzen und Spektren mit Banden aufweisen, welche für die aromatische Gruppe charakteristisch sind. Dreizehn Proben solcher Stoffe zeigten, daß sich durch Auflösung der ursprünglichen Öle in Alkohol die Anwesenheit von Körpern der aromatischen Klasse nachweisen lasse, und in einigen Fällen wurde der Betrag dieser Substanzen geschätzt. Kohlenwasserstoffe, welche aus Benzol durch Substituierung von Alkylradikalen an Stelle von Wasserstoff abgeleitet werden, weisen Modifikationen des Benzolspektrums auf, dergestalt, daß mehrere schmale Banden zu einer breiten verschmelzen, in der Regel aber beobachtet man zwei oder drei enge Banden im weniger brechbaren Teile des Spektrums. Cymol ist ein gutes Beispiel hierfür, und aus dem Fehlen seiner Banden wurde geschlossen, daß sein natürliches Vorkommen in ätherischen Ölen selten ist, wenngleich, nach seinem Absorptionsspektrum zu urteilen, bis zu vier vom Hundert in einem russischen Terpentinöl gefunden wurden. Wie es leicht ist, auf Grund ihrer Absorptionsspektren und besonders auf Grund der von mir als Kurven der Molekularschwingungen beschriebenen Kurven zwischen aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, zwischen Alkylaminen und aromatischen Basen, Alkoholen und Phenolen zu unterscheiden,

---

1) Hartley and Huntington, Proc. Roy. Soc., 1880.

so haben auch isomere Substanzen der aromatischen Gruppe verschiedene Absorptionskurven, welche aber für eine und dieselbe reine Substanz unveränderlich dieselben sind. Durch eine Vergleichung der Kurve der aus Wintergrünöl gewonnenen Salizylsäure mit der des durch Kristallisieren des Calciumsalzes hergestellten künstlichen Produktes wurde die Identität der beiden Produkte festgestellt, und es fand sich, daß das reine Handelsprodukt die Eigenschaften besitzt, welche nunmehr als „physiologisch rein" beschrieben werden. In neuerer Zeit ist die Identität der Konstitution von Phloroglucinol an Proben festgestellt worden, die aus vier verschiedenen Quellen gewonnen worden waren.[1])

Heterocyklische Verbindungen und Derivate, wie Pyridin und Chinolin, verhalten sich wie die homocyklischen Ringe, insofern als sie kräftige Absorptionsbanden zeigen.

Der Wert der Anwendung der spektrographischen Methode auf die Identifizierung der Alkaloide und zur Untersuchung ihrer Konstitution ist ganz klar erwiesen worden. So hat der Verfasser erstmalig die Absorptionsspektren einer Anzahl reiner Proben photographiert; drei Jahre später wurden dieselben Lösungen untersucht und mit einer anderen Reihe frisch bereiteter verglichen; mit dieser Arbeit wurde ein Assistent betraut; eine Vergleichung der beiden voneinander unabhängigen Reihen von Messungen der Spektren zeigte, daß keine Verschiedenheiten zwischen ihnen bestanden. Dreizehn Jahre später wurde seitens der Herren Dobbie und Lauder eine weitere Sammlung von Proben untersucht, und da ihre Messungen mit den früheren übereinstimmten, so ist damit erwiesen, daß die Identifizierung reiner Proben keine Schwierigkeit bietet. Die Wirkung verschiedener Lösungsmittel, sowie von Säuren und Basen, kann in Verbindung mit dem Spektrographen mit großem Vorteil Anwendung finden, vorausgesetzt immer, daß der Gebrauch von Salpetersäure vermieden wird; Salpetersäure liefert nämlich für sich allein schon eine Absorptionsbande im Ultraviolett, wohingegen Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure dies nicht tun. Die Absorptionskurven der salzsauren Salze weichen etwas von denen der Basen ab, und einige von ihnen, wie die der tertiären Basen, sind mehr oder weniger leicht der Hydrolyse unterworfen. Ein Punkt von großer Bedeutung bei der spektrographischen Untersuchung ist die sehr kleine Menge der Substanz, welche erforderlich ist; in den allermeisten Fällen beträgt diese nicht mehr als ein Molekulargewicht

1) Hartley, Dobbie and Lauder, Chem. Soc. Trans. 81, 929, 1902.

in Milligrammen, oder sie braucht nur 0,1 Gramm zu betragen, wenn das Molekulargewicht der Substanz nicht bekannt ist. Die Substanz selbst geht nicht verloren, sondern kann nach beendetem Gebrauch der Lösung durch Verdampfen des Lösungsmittels wiedergewonnen werden.

Die folgenden allgemeinen Sätze sind von praktischem Nutzen.

Vergleicht man die Absorptionskurve einer Substanz, deren Zusammensetzung und Molekulargewicht bekannt sind, deren Konstitution aber unbekannt ist, mit der Absorptionskurve einer ähnlichen Substanz, deren Konstitution festgestellt worden ist, und findet man hierbei, daß die Verschiedenheit der beiden Kurven sich nur auf unbedeutende Unterschiede in den Einzelheiten erstreckt, so ist die Annahme berechtigt, daß beide Substanzen dieselbe Struktur haben.

Substanzen mit derselben Formel, welche stark verschiedene Absorptionskurven oder Reihen von Absorptionsspektren liefern, sind selbst ihrer Struktur nach verschieden.

Substanzen, welche auf Grund ihrer Formeln als homologe angenommen werden, sind in ihrer Struktur verschieden, wenn ihre Absorptionskurven weit voneinander abweichen.

Alkaloide, welche sich durch $CH_2$ voneinander unterscheiden und streng homolog sind, zeigen Kurven, welche praktisch identisch sind.

Substanzen mit demselben Molekulargewicht, welche identische Absorptionskurven ergeben, haben dieselbe Struktur; wenn sie aber bei derselben Struktur in ihren optischen Eigenschaften, wie beispielsweise in der Drehung eines polarisierten Lichtstrahles, voneinander abweichen, so sind sie wahrscheinlich Stereo-isomeride.[1])

Alkaloide, welche sich voneinander nur durch Abweichungen in der Zusammensetzung von Seitenketten, aber nicht durch Abweichungen in der Zusammensetzung des Kernes unterscheiden, weisen nur geringe Verschiedenheiten in ihren Absorptionskurven auf.

## Tautomerie.

Beim Studium der Tautomerie sind die Absorptionsspektren überaus wertvoll, weil nichts weiter als das Lösungsmittel mit der zu untersuchenden Substanz in Berührung zu kommen braucht, und man den Einfluß verschiedener Lösungsmittel untersuchen kann. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß es in allen derartigen Fällen ratsam ist, die Anwendung von Wärme zum Zwecke der leichteren Lösung zu

1) Dobbie and Lauder, Brit. Assoc. Report, 1903.

vermeiden, und auch die Spektren möglichst bald nach der Herstellung der Lösung zu photographieren, da sonst spontan desmotrope Veränderungen vor sich gehen können. Die Einwirkung der Wärme ist imstande, solche Änderungen schnell erfolgen zu lassen, welche bei gewöhnlichen Temperaturen Tage oder sogar Wochen zu ihrem vollständigen Verlauf erfordern. Cotarnin ist ein Beispiel eines Alkaloids, welches, wie Dobbie, Lauder and Tinkler[1]) gezeigt haben, in zwei isomeren Zuständen vorkommt, je nachdem ob es in Äther oder in Alkohol gelöst ist. Brühl hat gezeigt, daß eine Vergleichung der physikalischen Eigenschaften des Benzols — nämlich seiner Dichte, seines Brechungskoeffizienten, seines Molekularvolumens bei 20° C, seiner spezifischen Dispersion, seiner Molekularrefraktion und Molekulardispersion — mit den entsprechenden Eigenschaften des Dihydrobenzols, des Tetrahydrobenzols, des Hexahydrobenzols, des Hexans, des Hexylens, des Diallyls und des Dipropargyls, daß eine solche Vergleichung eine vollständige Bestätigung der Formel liefert, durch welche Kekulé die besonderen chemischen Eigenschaften des Benzols als Folge seiner Konstitution dargestellt hat.[2]) Dieser Schluß ist auch durch sein Absorptionsspektrum und das seiner Derivate bestätigt worden. Überdies hat von Baeyer einen chemischen Beweis dafür gefunden, daß der Benzolkern in zwei verschiedenen Zuständen vorkommt, welche als tautomere zu betrachten sind; der Unterschied zwischen ihnen beruht nämlich auf einer verschiedenartigen Verkettung der Kohlenstoffatome innerhalb des Moleküls, aber nicht auf irgendwelcher Änderung in der Stellung der Wasserstoffatome. Laar hat dieses Vorkommen als Phaseotropie bezeichnet.[3]) Dies stimmt auch mit der Ansicht von Kekulé überein und steht gleichfalls mit den neueren Arbeiten über Absorptionsspektren in Einklang. Um diesen Gegenstand in seiner vollen Tragweite zu betrachten, ist es notwendig, die Verwandtschaft gewisser farbloser Verbindungen zu den aus ihnen gewonnenen gefärbten Derivaten zu berücksichtigen. Die Kurven der Molekularschwingungen des Benzols, des Triphenylmethans und der von ihnen abgeleiteten Farbstoffe, und in ähnlicher Weise die des Benzols, des Azobenzols und der Azofarbstoffe, diese Kurven bilden Beweise für die physikalische Verwandtschaft der farblosen zu den gefärbten Verbindungen.[4])

Murexid war der einzige rein organische Farbstoff, dessen Kon-

---

1) Dobbie, Lauder and Tinkler, Chem. Soc. Trans. **85**, 121, 1904.
2) Ann. Chem. und Pharm. **162**, 86.
3) Laar, Chem. Ber. **34**, 3516, 1901.
4) Chem. Soc. Trans. **51**, 153—202, 1887.

stitution zu jener Zeit angenähert sicher festgestellt war, und der kein Benzolderivat war. Zur Erklärung für die Absorptionsbande der Harnsäure und für die im Murexid entwickelte Färbung wurde festgestellt, daß sie anscheinend auf einer eigentümlichen Verkettung der *CO*- und *N*-Gruppen in diesen Verbindungen beruhten. Seit dem Jahre 1887 haben wir verschiedene andere Verbindungen, wie beispielsweise die ungesättigten Ketone[1]), Äthylnitrolsäure und Violursäure, kennen gelernt, welche gefärbte Salze und gefärbte Lösungen geben. Die farbbildenden Eigenschaften dieser säurebildenden Substanzen hat man durch die gleichzeitige Wirkung einer physikalisch-chemischen und einer rein chemischen Umwandlung erklärt, die beide unter dem Ausdruck Ionisationsisomerie begriffen werden.[2]) Die Herren Bier und Marchlewski haben die Aufmerksamkeit auf den Umstand gelenkt, daß anscheinend Atomgruppierungen die Ursache einer Bande oder auch mehrerer Banden in den Absorptionsspektren gewisser Verbindungen bilden, und nicht einfach der Kern der Verbindung, wie beim Benzol und beim Triphenylmethan und seinen Abkömmlingen.[3]) In diesem Zusammenhang hat uns nun eine spektrographische und chemische Untersuchung der Harnsäure, der Ureide und des Murexids die folgenden Tatsachen an die Hand gegeben.[4])

Harnsäure und die Ureide, Alloxan, Barbitursäure, Dialursäure, Alloxansäure, Kaliumalloxanat, reine Violursäure, Uramil und Guaninhydrochlorid zeigen in ihren Spektren keine Absorptionsbande oder -banden und lassen im allgemeinen die ultravioletten Strahlen völlig ungehindert durch. Diese Oximinoringe haben dieselben optischen Eigenschaften wie Cyanursäure und ihre Ester, Tricarbamid und seine Ester, Melamin und seine Triäthylester, sowie Diketohexamethylen.[5]) Substanzen, welche in ihren Absorptionsspektren Banden aufweisen, oder in deren Spektren Banden durch eine tautomere Umsetzung hervorgebracht werden können, sind:

a) gewisse Abkömmlinge des Oxypurins und

b) Diureide oder Substanzen, welche zwei Oximinoringe enthalten, die untereinander durch Sauerstoff oder durch Stickstoff verkettet sind.

---

1) O. Wallach, Chem. Zentralbl. 1897, I, 373.

2) A. Hantzsch, Chem. Ber. 32, 575, 1899; s. a. daselbst S. 307. — J. Guinchard, Chem. Ber. 32, 1723, 1899.

3) Bier et Marchlewski, Extrait du Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, 1902, April.

4) Chem. Soc. Trans. 87, 1791—1831, 1905.

5) Hartley, Dobbie and Lauder, Brit. Assoc. Report, 1901.

Hierher gehörige Substanzen sind Harnsäure und harnsaure Alkalisalze, violursaure Alkalisalze, Kaffein, Theobromin, Äthoxykaffein und Alloxantin. Um zu bestimmen, ob irgendwelche Strukturunterschiede in der Konstitution zwischen solchen Substanzen auftreten, welche Absorptionsbanden aufweisen, und solchen, die keine aufweisen, sind ihre Eigenschaften sorgfältig untersucht und verglichen worden.

Erstens ist eine ringförmige Struktur nicht wesentlich; einfache Oximinoketonringe zeigen nämlich keine Banden.

Zweitens lassen sich die Oxypurinverbindungen, welche in ihren Spektren Banden aufweisen, leicht in einfache Oximinoketone umwandeln, welche keine Banden zeigen.

Drittens haben die ungesättigten Ketone, von denen einige Verbindungen mit offenen Ketten sind, Äthylenverkettungen in Verbindung mit einer Carbonylgruppe ($C=O$), eine Anordnung, die anscheinend die Ursache für ihre Färbung ist.

Viertens erhielt E. Fischer durch Methylisieren von Oxykaffein die ketonischen und enolischen Isomeren Tetramethylursäure und Methoxykaffein. W. Wislicenus und Körber fanden[1], daß Äthoxykaffein durch fortgesetzte Erwärmung in Trimethylursäure umgewandelt wird. Diese Umsetzungen lassen sich, auf ihren einfachsten Ausdruck zurückgeführt, folgendermaßen darstellen:

$$\begin{array}{l} -C=O \\ \;\;\;| \\ -N\;\text{Alkyl} \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{l} -C-O\,\text{Alkyl} \\ \;\;\;\| \\ -N. \end{array}$$

Die Verwandlung aus der ketonischen in die enolische Form bildet hier die Veranlassung dafür, daß eine außerhalb des Ringes bestehende doppelte Verkettung ($C=O$) übergeführt wird in eine doppelte Verkettung innerhalb des Ringes. Spektrographische Beobachtungen haben auch die Tatsache offenbart, daß diese tautomeren Verwandlungen in einigen der Oxypurinderivate auftreten, daß sie in allen auftreten können, und daß sie durch Wärme beschleunigt werden.

Guaninhydrochlorid, welches keine Bande aufweist, enthält drei doppelte Bindungen in einer ringförmigen Struktur; die übrigen fünf Purinverbindungen enthalten deren hingegen nur zwei. Augenscheinlich sind es nicht sowohl die drei Äthylenverbindungen, die zu der Bande Veranlassung geben, als vielmehr die Anzahl und die Verteilung der Ketongruppen in bezug auf die Doppelverkettung, die die Umsetzung

$$\begin{array}{l} =N \\ -NH \end{array}\!\!\!>CO \longrightarrow \begin{array}{l} =N \\ -N \end{array}\!\!\!>C-OH$$

1) W. Wislicenus und Körber, Chem. Ber. 35, 1992, 1902.

in den 2:6:8- und 2:6-Oxypurinen zustande kommen lassen, zusammen mit der gleichzeitig auftretenden doppelten Verkettung innerhalb des Ringes beim Übergang der ketonischen in die enolische Form. Das Diureid Alloxantin zeigt in wäßriger Lösung eine Bande, welche mit der Zeit verschwindet, weil die Substanz zu Dialursäure und Alloxan hydrolysiert wird.

Fünftens kann hervorgehoben werden, daß die Alkali- und Erdalkalimetalle die Bildung einer Bande bei gewissen Verbindungen verursachen, und wo eine Bande bereits vorhanden ist, diese verstärken. Sie verursachen auch Färbung.

Eine ähnliche Wirkung ist dem Aluminiumhydroxyd in seinem Einfluß auf Acetylaceton und Äthylacetoacetat zuzuschreiben. Baly und Desch[1]) führen die Bildung einer Bande im Spektrum des Acetylacetons nicht nur darauf zurück, daß es möglich ist, für dieselbe Substanz die eine oder die andere Strukturformel aufzustellen, sondern auf den Übergang aus der einen Strukturform in die andere. Nun hat T. M. Lowry die Färbung als Zeichen für eine isodynamische Umwandlung herangezogen, weil nahezu alle gefärbten Substanzen sich durch zwei Formeln darstellen lassen.[2]) Die beiden Ausdrücke dynamische Isomerie und Tautomerie werden zwar auf dieselbe Klasse von Erscheinungen angewandt, sind aber in ihrer Bedeutung nicht identisch. Dynamische Isomerie bedeutet einen Gleichgewichtszustand zwischen zwei oder mehreren isomeren Formen in verschiedenen Molekülen derselben Verbindung. Unter Tautomerie müssen wir den Vorgang verstehen, daß die Oszillation eines Wasserstoffatoms zwischen zwei Stellungen in einem und demselben Molekül diesem Molekül bei jeder Schwingungsphase eine verschiedene Struktur verleiht, und daß das Molekül infolgedessen abwechselnd die Eigenschaften der beiden isomeren Formen besitzt. Das ist streng genommen eine reversible Isomerie. Gleichgewicht zwischen Isomeren ist in vielen Fällen nur bei Anwesenheit einer dritten Substanz möglich, welch letztere eine winzige Spur von Verunreinigung sein kann. Das Gleichgewicht kann durch das Lösungsmittel, durch die Konzentration und durch die Temperatur beeinflußt werden. Durch Zusammenstellung und Vergleichung der älteren Tatsachen und Theorien gelangten wir zu folgendem allgemeinen Satze.

In benzolartigen Kohlenwasserstoffen, Oximino- oder

1) Baly and Desch, Chem. Soc. Trans. 85, 1029, 1904.

2) T. M. Lowry, Brit. Assoc. Report, Cambridge, 1904, 193—224.

Ketonverbindungen rührt das Auftreten eines Bandenspektrums entweder von Phaseotropie, isodynamischer Umsetzung oder tautomerer Umsetzung her, und damit die isodynamische oder tautomere Umsetzung vor sich gehen kann, ist eine gewisse Eigentümlichkeit in der Struktur erforderlich.

Eine Substanz, welche ein Spektrum mit einer Absorptionsbande im Ultraviolett aufweist, ist ein Chromogen, und durch geeignete Reaktionen kann man bewirken, daß sie eine Färbung annimmt. Die Anwendung dieser Erkenntnis ist für den Farbstoffchemiker von Interesse. Ich bin daher überzeugt, daß ein Überblick über die Ergebnisse einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung [1]) einen annehmbaren Beitrag zu den Verhandlungen des Kongresses liefern dürfte, da hierdurch die Entwicklung der Farbe aus farblosen Materialien wie den Ureiden erklärt wird.

Man kann Murexid darstellen durch Kochen von Alloxan und auch von Alloxantin mit absolutem Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt ist. Die einzelnen Stufen in diesem Prozeß sind folgende: Zunächst wird ein Molekül Alloxan durch ein Molekül Alkohol zu Dialursäure reduziert; es verbindet sich darauf mit einem Molekül Alloxan und bildet Alloxantin, wobei Wasser abgeschieden wird. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Alloxantin führt zur Bildung einer farblosen, fluoreszierenden, unbeständigen Substanz und einer orange- oder scharlachfarbigen Verbindung, anscheinend einer Purpursäure. Die Purpursäure gibt mit wäßriger Ammoniaklösung Murexid. Die nachstehenden Gleichungen werden diesen Vorgang erläutern:

$$CO\left<\begin{matrix}NH-CO\\ NH-CO\end{matrix}\right>C(OH)_2 + C_2H_6O$$

Alloxan; keine Bande im Absorptionsspektrum

$$= CO\left<\begin{matrix}NH-CO\\ \qquad H\\ NH-CO\end{matrix}\right>C-OH + C_2H_4O + H_2O,$$

Dialursäure; keine Bande im Absorptionsspektrum.

$$CO\left<\begin{matrix}NH-CO\\ \qquad H\\ NH-CO\end{matrix}\right>C-OH + (HO)_2C\left<\begin{matrix}CO-NH\\ CO-NH\end{matrix}\right>CO$$

Dialursäure; keine Bande im Absorptionsspektrum — Alloxan; keine Bande im Absorptionsspektrum.

---

1) Chem. Soc. Trans. 87, 1791—1831, 1905.

$$= CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ H \\ NH - CO \end{matrix}\right\rangle C - O - C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ OH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO + H_2O,$$

Alloxantin; Absorptionsbande im Spektrum.

$$CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ H \\ NH - CO \end{matrix}\right\rangle C - O - C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ OH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$$

Alloxantin; Absorptionsbande im Spektrum

$$= CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ H \\ NH - CO \end{matrix}\right\rangle C - NH - C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ OH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO + H_2O,$$

farblose, fluoreszierende Substanz; Absorptionsbande im Spektrum.

$$CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ H \\ NH - CO \end{matrix}\right\rangle C - O - C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ OH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO + NH_3$$

farblose, fluoreszierende Substanz; Absorptionsbande im Spektrum

$$= CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ H \\ NH - CO \end{matrix}\right\rangle C - NH - C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ OH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO + H_2O,$$

orangefarbige Substanz (?Purpursäure?); Absorptionsbande im Spektrum.

$$CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ H \\ NH - CO \end{matrix}\right\rangle C - N = C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO + NH_3,$$

orangefarbige Substanz (?Purpursäure?); Spektrum mit Absorptionsbande

$$= CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ NH - \underset{\underset{O - NH_4}{|}}{C} \end{matrix}\right\rangle C - N = C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO.$$

Murexid; Spektrum mit zwei Banden.

Die Einwirkung des zweiten Ammoniakmoleküls in den kochenden Lösungen kann auch eine andere Auslegung erfahren, nämlich:

$$CO\left\langle\begin{matrix} NH - CO \\ H \\ NH - CO \end{matrix}\right\rangle C - NH - C\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ OH \\ CO - NH \end{matrix}\right\rangle CO + NH_3$$

farblose, fluoreszierende Substanz mit einer Absorptionsbande

$$= CO\begin{matrix}\diagup NH - CO \diagdown \\ \diagdown NH - \underset{\begin{matrix}|\\O - NH_4\end{matrix}}{C} \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C - N = C\begin{matrix}\diagup CO - NH \diagdown \\ \diagdown CO - NH \diagup\end{matrix}CO + H_2O.$$

Murexid; Spektrum mit zwei Absorptionsbanden.

Es ist wahrscheinlich, daß bei der Reaktion zwei isomere Verbindungen gebildet werden, die beide von der Natur der Purpursäure sind, und von denen die eine sich mit Ammoniak ($NH_3$) in alkoholischer Lösung und die andere nur mit Ammoniumhydroxyd, nämlich in wäßriger Lösung, verbindet. Die letztere entspricht der orangefarbigen Substanz, welche isoliert worden ist. Den Beweis hierfür liefert eine Reaktion, welche von Max Stimmer und Stieglitz[1]) beschrieben worden ist. Diese Forscher verwandelten Alloxantin vollständig in Murexid durch vierundzwanzigstündiges Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren.

$$CO\begin{matrix}\diagup NH - CO \diagdown \\ H - \\ \diagdown NH - CO \diagup\end{matrix}C - N = C\begin{matrix}\diagup CO - NH \diagdown \\ \diagdown CO - NH \diagup\end{matrix}CO$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$CO\begin{matrix}\diagup NH - CO \diagdown \\ \diagdown NH - \underset{\begin{matrix}|\\OH\end{matrix}}{C} \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C - N = C\begin{matrix}\diagup CO - NH \diagdown \\ \diagdown CO - NH \diagup\end{matrix}CO.$$

Die wesentlichen Bedingungen für die Bildung eines Farbstoffs, wie des Murexids, sind: erstlich die Verkettung zweier Oximinoketonringe durch Sauerstoff oder durch Stickstoff; zweitens die Bildung einer oder mehrerer Äthylenverkettungen innerhalb eines der Ringe; drittens die Bildung eines Salzes aus dieser Verbindung.

Die jüngst erfolgte Entdeckung des Kohlenstoffsuboxyds durch Otto Diels und Bertram Wolf[2]) und die Beschreibung seiner bemerkenswerten Eigenschaften sind meines Erachtens von höchster Bedeutung im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Verwandtschaft zwischen chemischer Struktur und Färbung organischer Verbindungen. Diese Substanz wurde aus Äthylmalonat durch die enthydratisierende Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid gewonnen.

1) Max Stimmer and Stieglitz, Amer. Chem. Journ. **37**, 2686, 1904.

2) Otto Diels und Bertram Wolf, Chem. Ber. **39**, 689, 1906.

Sie ist ein farbloses Gas, welches zu einer bei 7° siedenden flüchtigen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Auf Grund der Art ihrer Gewinnung, ihrer Reaktionen und ihrer Dampfdichte haben die genannten Autoren ihr die Formel $-OC=C=CO-$ zugewiesen. Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft ist die, daß sie sich bei gewöhnlicher Temperatur spontan in eine gefärbte Substanz umwandelt. Wenn diese Substanz in einer verschlossenen Röhre enthalten ist, so nimmt sie zuerst eine schwachgelbe Farbe an, darauf scheiden sich gelbe Flocken ab, welche dunkler werden und endlich eine dunkelrote Farbe annehmen, wobei der Inhalt der Röhre fest wird. Wird diese feste Substanz gepulvert, so erscheint sie fast schwarz, löst sich aber leicht in kaltem Wasser und bildet dabei eine außerordentlich intensiv eosinrot gefärbte Lösung. Was die genaue Natur dieser Umwandlung ist, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden; indessen kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß es sich um eine Polymerisierung handelt. Es ist gefunden worden[1]), daß gewisse ungesättigte Ketone die nachstehenden chromophoren Gruppen enthalten:

1. $-CO-CH=CH-CH=C-$
2. $-CO-CO-CH=CH-$
3. $-CH=CH-CO-CH=CH-$
4. $-CO-CH=CH-CO-$.

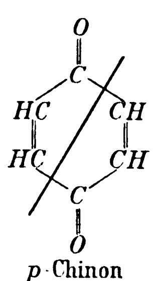
Ferner hat Wallach[2]) gezeigt, daß die Einführung einer Äthylenverkettung neben einer Carbonylgruppe ein größeres Absorptionsvermögen für die violetten Strahlen in einem Abkömmling hervorbringt, als sie die Muttersubstanz besitzt, und daß daher, wenn letztere farblos ist, der Abkömmling grün oder gelb ist. Es ist wichtig, zu bemerken, daß die Substanz nicht notwendig aus einem aromatischen Kern abgeleitet zu sein braucht, da Wallachs Beobachtungen an Ketonen mit offener Kette gemacht wurden; auch zeigte die Verbindung, wenn die Kohlenstoffatome zu beiden Seiten der $C=O$-Gruppe mit dem Rest des Moleküls durch Äthylenverkettungen verbunden sind, eine noch stärkere Färbung. Das kann nun in irgendeiner ringförmigen Struktur leichter eintreten als in einer Verbindung mit offener Kette, und es ist betont worden, daß die *o*-Chinone dieselben Atomgruppierungen wie die Chromophore 1 und 2, und die *p*-Chinone dieselben wie die Chromophore 3 und 4 haben. Überdies tritt das

1) Haller und Kostanecki, sowie Kostanecki und Roßbach, Chem. Ber. 30, 2947, 1897.

2) Wallach, Chem. Zentralbl., 1897, I, 373.

Chromophor $-CH-C=O-CH=C-$ des ungesättigten Ketons $C_6H_5-CH=CH-C(=O)-C_6H_5$, Benzylidenacetophenon, nicht nur zweimal in der ringförmigen Struktur der *o*- und *p*-Chinone auf, sondern beide Substanzen sind tatsächlich ganz aus diesem Chromophor zusammengesetzt, wie man ersieht, wenn man ihre Strukturformeln durch eine Diagonale teilt:

*o*-Chinon




*p*-Chinon

Die Bedeutung der Athylenverkettung in Verbindung mit der Carbonylgruppe zeigt sich auch am Murexid, wo die doppelte Verkettung der Atome das Ergebnis der Kondensation zweier Ureide zu einem Diureid ist.

Das Kohlenstoffsuboxyd ist offenbar ein Chromogen $-O-C=C=C-O-$, und wenn es zulässig ist, eine Konstitutionsformel für die rote Substanz, in welche es sich spontan verwandelt, zu folgern, so ist nach den vorstehenden Tatsachen Grund vorhanden, zu glauben, daß sie eine cyklische Verbindung mit der folgenden Struktur

ist.

Da diese Substanz keinen Wasserstoff enthält, so ist sie überaus interessant in bezug auf ihre Farbe und ihre chemische Struktur.

(Aus dem Englischen übersetzt von **Max Iklé**.)

(Eingegangen 25. November 1906.)

# Die Zusammensetzung des Thorianits und die relative Radioaktivität seiner Bestandteile.

Von **E. H. Büchner.**

Mit einer einleitenden Bemerkung von Sir William Ramsay.

## Einleitende Bemerkung von Sir William Ramsay.

Als mehrere meiner Schüler das würfelförmige Mineral aus Ceylon analysierten, welches mir Herr Holland im Dezember 1903 gesandt hatte, und dem Herr Professor Dunstan den Namen „Thorianit" beigelegt hat, da zeigte es sich, daß es zwar der Hauptsache nach aus den Oxyden von Thorium und Uranium besteht, wie dies durch die Analyse nachgewiesen worden ist, die Herr Dr. F. A. Henry unter Herrn Professor Dunstans Aufsicht ausgeführt hatte, daß seine Zusammensetzung indessen keineswegs einfach ist. Die in Rede stehenden Analysen wurden seitens der Herren Dr. R. D. Denison, Gimingham und Le Rossignol ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle I zusammengestellt, in die ich zum Zwecke der bequemeren Vergleichung auch die Ergebnisse der von Herrn Dr. Henry ausgeführten Analyse aufgenommen habe.

Tabelle I.

| | Denison | Gimingham | Le Rossignol | Dunstan u. Henry 1. | Dunstan u. Henry 2. | Dunstan u. Henry 3. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Thoriumoxyd, $ThO_2$ | 76,4 (Th, Ce, La, Di zus.) | 77.52 (Th, Ce, La, Di zus.) | 77,07 (Th, Ce, La, Di zus.) | 72,24 | 76,22 | 78,86 |
| Ceriumoxyd, $Ce_2O_3$ ? | | | | 6,39 | 8,04 (Ce + La) | 1,02 |
| Lanthanoxyd, $LaO_3$ | | | | 0,51 | | |
| Didymoxyd, $Di_2O_3$ | | | | | | |
| Uraniumoxyd, $U_3O_8$ | 14,9 | 13,23 | 12,95 | 11,19 | 12,33 | 15,10 |
| Eisenoxyd, $Fe_2O_3$ | 6,1 | 2,79 | 2,77 | 1,92 | 0,35 | 0,46 |
| Bleioxyd, $PbO$ | 2,0 | 3,42 | 2,41 | 2,25 | 2,87 | 2,59 |
| Calciumoxyd, $CaO$ | — | — | — | — | — | 1,13 |
| Zirkonoxyd, $ZrO_2$ | — | — | — | 3,68 | — | — |
| Verlust beim Glühen | —*) | 1,63 | 1,63 | — | — | 0,20 |
| Helium, $He$ | — | — | — | — | — | 0,39 |
| Rückstand b. Schmelzen mit $HKSO_4$ | 0,7 | 2,02 | 2,60 | 0,41 | 0,12 | — |
| | 100,1 | 100,61 | 99,43 | 98,59 | 99,93 | 99,75 |

*) Geglühtes Mineral wurde analysiert.

Durch die Abscheidung des Radiothoriums seitens des Herrn Dr. O. Hahn[1]) und durch verschiedene andere in meinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen wurde es offenbar, daß beispielsweise unter der Rubrik „Blei“ verschiedene andere Metalle enthalten waren. Herr Dr. Büchner hat es deshalb unternommen, eine Analyse in größerem Maßstabe auszuführen, zu dem Zwecke, festzustellen, welche Elemente in den analytischen Gruppen vorhanden sind, in die die Bestandteile des Minerals bei den früheren rohen Analysen eingeteilt worden sind. Ein weiterer Zweck seiner Untersuchung bestand darin, zu bestimmen, in welcher Weise die Radioaktivität des Thorianits auf seine verschiedenen Bestandteile verteilt ist. Geht man von der mehr als wahrscheinlichen Annahme aus, daß die radioaktiven Bestandteile des Thorianits, gleich denen ähnlicher radioaktiver Mineralien, in einem Umwandlungsprozeß begriffen sind, so darf man erwarten, beim Arbeiten mit verhältnismäßig großen Mengen diese Körper und ihre Produkte selbst dann identifizieren zu können, wenn sie etwa an sich die Eigenschaft der Radioaktivität nicht zeigen sollten.

---

Die bei der chemischen Analyse des Thorianits verwendeten Methoden und die erhaltenen Ergebnisse werden den Inhalt des ersten Teils dieses Berichtes bilden. Im zweiten Teile werden dann die Versuche über die Radioaktivität der verschiedenen Bestandteile behandelt werden, in welche das Mineral zerlegt worden ist.

Die gesamte Menge des für die Analyse benutzten Minerals betrug 24,373 Gramm. Durch Behandlung mit kochender konzentrierter Salpetersäure wurde der größere Teil davon gelöst. Nach dem Abgießen wurde der Rückstand abermals mit frischer Säure gekocht, und dabei blieb nur eine geringe Menge unlöslich. Die Lösungen wurden dann miteinander vermischt, zur Trockne eingedampft, auf 130° erhitzt, um etwa vorhandene Kieselerde unlöslich zu machen, und wieder in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Der Rückstand wurde getrocknet, ausgeglüht und gewogen und zeigte sich bei Behandlung mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure nicht flüchtig. Bei der Untersuchung erwies er sich als Zirkonoxyd, das als basisches Salz ausgefallen war.

Darauf wurde Schwefelwasserstoff durch die heiße Flüssigkeit geschickt. Die niedergeschlagenen Sulfide wurden mit einer Lösung von Schwefelnatrium behandelt, in welcher sich ein Teil von ihnen löste. Der Rückstand löste sich fast vollständig in verdünnter Salpeter-

1) Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 2, 233, 1905.

säure; dabei blieb nur eine Spur zurück, welche in Königswasser löslich war; nun wurde die überschüssige Säure durch Eindampfen beseitigt, darauf der Rückstand in Wasser aufgelöst, und konnte nun durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. Die Menge dieses Niederschlags war jedoch zu gering, als daß er unzweifelhaft als Schwefelquecksilber hätte nachgewiesen werden können; immerhin ist (von Miss Evans) in Rückständen aus einer größeren Menge des Minerals Quecksilber gefunden worden.

Zu der salpetersauren Lösung wurde Schwefelsäure zugesetzt, von dem niedergeschlagenen Bleisulfat abfiltriert, und dieses getrocknet und gewogen.

Zu dem Filtrat wurde Ammoniak zugesetzt. Dadurch würde Wismut als Hydroxyd ausgefällt worden sein. Die Farbe des Niederschlags ward jedoch rötlichbraun und der Niederschlag selbst in Salzsäure unlöslich. Seine Menge war ebenfalls zu gering, um eine weitere Untersuchung zu ermöglichen.

Darnach wurde das Kupfer nach der Methode von Rivot abgeschieden, indem dem Filtrat nach Reduktion mit schwefliger Säure Schwefelcyanammonium zugesetzt wurde. Das Filtrat von dem Schwefelcyankupfer ergab mit Schwefelwasserstoff Spuren eines braunen Niederschlags, der nicht die geringste Ähnlichkeit mit Kadmiumsulfid zeigte.

Die Lösung der Sulfide in Natriumsulfid, welche Arsen, Antimon und Zinn und andere Sulfosalze bildende Elemente enthalten müßte, wurde nach den Methoden von Bunsen und Clarke analysiert. Es wurde der Flüssigkeit ein großer Überschuß von schwefliger Säure zugesetzt und anhaltend gekocht. Arsen geht in Lösung, Antimon und Zinn bleiben zurück. Der unlösliche Rückstand wurde dann in Wasser suspendiert; es wurden Schwefelammonium und Oxalsäure zugefügt und von neuem Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet. Nach einer Wiederholung dieses Verfahrens hätte die Lösung nur Antimon und der Rückstand Zinn enthalten müssen. Das Antimonsulfid zeigte, nachdem durch Schwefelkohlenstoff der überschüssige Schwefel entfernt worden war, eine fast schwarze Färbung, die wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Selen zurückgeführt werden muß, das Herr Professor Ogawa im hiesigen Institut bei Untersuchungen an größeren Mengen des Niederschlags beobachtet hat.

Die Lösung, welche der Annahme nach Arsen enthielt, wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag wurde gelöst, oxydiert und dann mit Ammoniak und Magnesia versetzt, doch fielen keine Arsensalze aus. Indessen wurde beim Durchleiten des Schwefelwasserstoffs eine kleine Menge einer schwarzen Substanz ausgefällt.

Zu dem Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe wurde nach der Oxydation Ammoniak zugesetzt. Der Niederschlag wurde wiederum in Salzsäure gelöst, und nach Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure wurde eine Lösung von Oxalsäure in die Lösung eingegossen. Die Oxalate der seltenen Erden schieden sich in körnigem Zustande ab und wurden durch Filtrieren getrennt. Dieser Niederschlag wurde dann nach der Methode von Brauner mit einer Lösung von 20 Gramm Ammoniumoxalat in 40 Gramm Wasser behandelt und ungefähr zehn Minuten lang gekocht. Darauf wurde die Flüssigkeit mit ungefähr 800 $cm^3$ Wasser verdünnt. Das Thorium bleibt dabei in Lösung, während Cer und andere Elemente ausgefällt werden. Dieser Prozeß wurde wiederholt, darauf die Lösung zur Trockne eingedampft und der Trockenrückstand geglüht. Hieraut wurde das Thoriumoxyd gewogen. Die ursprüngliche Lösung in Salzsäure enthielt jedoch noch Thorium und Cer. Sie wurde deshalb teilweise eingedampft und mit Ammoniak neutralisiert und darnach abermals mit Oxalsäure versetzt. Der gewonnene Niederschlag wurde in derselben Weise, wie oben beschrieben, behandelt. Ich machte keinen Versuch, die Cerverbindungen von den übrigen Erden zu trennen, obschon durch die rotbraune Farbe des $Ce_2 O_3$ ihre Gegenwart erwiesen war.

Die Ammoniakgruppe enthielt weiter Eisen, Aluminium und Uranium, die durch Oxalsäure nicht niedergeschlagen werden. Sie wurden nach den üblichen Methoden getrennt. Wenn die Lösung Ammoniumkarbonat im Überschuß enthält, so werden durch Schwefelammonium nur Eisen und Aluminium ausgefällt, und Uranium bleibt in Lösung. Nach der Fällung durch Eindampfen und abermaliger Lösung in verdünnter Salzsäure wurde es durch Ammoniumhydroxyd als $U_3 O_8$ niedergeschlagen und gewogen. Aluminium und Eisen wurden durch Behandlung mit überschüssiger Kalilauge getrennt.

Das Filtrat aus der Ammoniakgruppe wurde in einem Platintiegel zur Trockne eingedampft, und die Ammoniumsalze wurden ausgeschieden. Der Rückstand löste sich fast vollständig in Salzsäure (Rückstand $\omega$ der Versuche über Radioaktivität). Die überschüssige Salzsäure wurde neutralisiert und darauf Calciumoxalat ausgefällt; das Filtrat wurde wieder eingedampft und auf Rotglut erhitzt. Es blieb ein Rückstand, der gewogen und mehrfach untersucht wurde. Ein Teil davon löste sich beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure; diese Lösung wurde eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit Ätznatron im Überschuß behandelt. Der verbleibende Niederschlag war in Salzsäure löslich. Nach der Neutralisierung lieferte Natriumphosphat einen weißen

Niederschlag ($\varphi$); bei Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat fiel ein weiterer Niederschlag in sehr geringer Menge aus (Magnesia). Die Lösung, welche einen Überschuß von Natrium enthielt, wurde eingedampft und erhitzt; beim Lösen in Wasser blieb ein Rückstand, der in Salzsäure löslich war und durch Schwefelwasserstoff mit bräunlichroter Farbe ausgefällt werden konnte. Keiner von diesen Niederschlägen ist näher untersucht worden.

Der in Salpetersäure unlösliche Teil des Minerals wurde mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen; die geschmolzene Masse löste sich fast vollständig in heißem Wasser. Bei Zusatz von etwas Salzsäure bildete sich indessen ein Niederschlag. Dieser wurde durch Filtrieren beseitigt und darauf eine weitere Menge einer weißen Substanz abgeschieden. Durch das Filtrat von diesem zweiten Niederschlage wurde Schwefelwasserstoff geleitet; dabei wurde ein rotbrauner Niederschlag ausgefällt, der in der gleichen Weise behandelt wurde, wie dies oben für den löslichen Teil des Minerals beschrieben worden ist. Quecksilber war wieder in Spuren zugegen, wie auch Stoffe, die an Stelle von Kadmium und Wismut ausfielen; diese waren ihrer Natur nach wahrscheinlich mit den im löslichen Teile gefundenen identisch. Nachdem das vermeintliche Kadmium abfiltriert worden war, wurde die Lösung eingedampft und erwärmt; es blieb ein Rückstand ($\varrho$). Die Ammoniakgruppe bestand nur aus Aluminium, Eisen und Uranium. Das Filtrat dieser Gruppe wurde mit Ammoniumkarbonat versetzt; erst nach 24 Stunden fiel ein Niederschlag aus, der sich als weiße Substanz abschied. Das Filtrat ließ keinen Rückstand, nachdem es eingedampft und erhitzt worden war.

Der oben erwähnte Niederschlag, welcher durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung der geschmolzenen Masse erhalten worden war, wurde nochmals mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen und in heißem Wasser aufgelöst (Lösung $\gamma$). Es blieb ein Rückstand, welcher teilweise in konzentrierter Salzsäure löslich war (Lösung $\alpha$), und seinerseits einen weißen Rückstand ließ. Durch die Lösung $\alpha$ wurde Schwefelwasserstoff geleitet, und nach 24stündigem Stehen bildete sich ein rötlichbrauner Niederschlag. Das Filtrat von diesem wurde mit der Lösung $\beta$ vermischt, welche auf folgendem Wege erhalten wurde: Die Lösung $\gamma$ war trübe geworden und hatte einen weißen Niederschlag abgeschieden; dieser war durch Filtrieren entfernt worden. Durch das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff geleitet, und es entstand ein Niederschlag von ähnlichem Aussehen wie der aus der Lösung $\alpha$ gebildete. Es wurde filtriert und das mit Schwefelwasserstoff gesättigte Filtrat

24 Stunden lang stehen gelassen, wobei eine weitere Menge anscheinend desselben Stoffes erhalten wurde. Die Mischung aus den Lösungen $\alpha$ und $\beta$ wurde nun oxydiert, mit Ammoniumhydroxyd ausgefällt, und der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst. Mit Ammoniumoxalat wurde kein Niederschlag erhalten, sondern nur eine leichte Trübung, die bei Zusatz einiger weiterer Tropfen wieder verschwand. Die Oxalsäure wurde aus dieser Lösung durch Eindampfen und Glühen wieder entfernt und das Oxyd gewogen. Qualitative Untersuchungen ergaben, daß es aus Titanoxyd mit Spuren von Zirkonoxyd bestand.

Eine besondere Menge des Minerals wurde zur Rotglut erhitzt, um den Verlust beim Glühen zu bestimmen. Es ergab sich, daß dieser Verlust beträchtlich und hauptsächlich der Anwesenheit von Wasser zuzuschreiben ist. Das entwickelte Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und die Kohlensäure durch Ätzkali absorbiert. Das einzige sonst noch vorhandene Gas war Helium. Aus einem Gramm des Minerals wurden 8,2 $cm^3$ Helium bei normaler Temperatur und normalem Druck erhalten.

Die Ergebnisse der Analyse sind in der folgenden Tabelle II mitgeteilt. In dieser Tabelle sind auch die Ergebnisse der Messungen über die Radioaktivität der verschiedenen Niederschläge wiedergegeben, bezogen auf die Radioaktivität des Minerals als 100.

Um die Radioaktivität der Niederschläge zu bestimmen, ließ ich nach ihrer Gewinnung einen Monat verstreichen. Dann nahm ich ungefähr 10 Milligramm der Substanz — wenn ich soviel erhalten konnte — und brachte sie in ein Elektroskop. Zuweilen war es jedoch notwendig, Niederschlag und Filter zusammen in das Elektroskop zu bringen. Die Zeit, in welcher sich das Blättchen über 20 Skalenteile bewegte, wurde notiert, und aus dieser die Anzahl von Skalenteilen berechnet, über welche sich das Blättchen in einer Stunde bewegt haben würde; dabei wurde der Verlust für eine Stunde berücksichtigt, falls genau 10 Milligramm auf die Kupferplatte gebracht worden wären. Die so erhaltenen Zahlen sind in der dritten Kolumne der Tabelle II mitgeteilt, während in der zweiten Kolumne die Aktivität der Gesamtmenge des Niederschlages angeführt ist, wie ich sie erhalten habe durch Multiplikation der Zahlen der dritten Kolumne mit dem Gewicht der Substanz. Die letzte Kolumne zeigt die prozentuale Aktivität, die des ursprünglichen Minerals zu 100 angenommen.

Das Mineral besitzt 83,3 vom Hundert der Aktivität des Standard-Uraniumoxyds, einer Probe, die mehrere Jahre alt ist. Es ist auch zu bemerken, daß die Aktivität fast vollständig an dem löslichen Teile

Tabelle II.

| | Prozente | Gesamte Aktivität | Aktivität auf 10 Milligramm berechnet | Aktivität in Prozenten d. Aktivität des Minerals |
|---|---|---|---|---|
| | | **Löslicher Teil.** | | |
| *HgO* | Spuren | 284 | Nicht gewogen | — |
| *PbO* | 2,42 | 7206[1]) 8360[2]) 9570[3]) | 125 145 166 | 1,9 2,2 2,5 |
| *CuO* | 0,08 | 10 | — | — |
| $SnO_2$ | 0,05 | keine | — | — |
| $Sb_2O_4$ | 0,11 | 16 | — | — |
| $Bi_2O_3$ ? | 0,21 | 2153 | 414[4]) 421[5]) | — 0,6 |
| $As_2O_3$ ? | Spuren | 72 | — | — |
| *CdO* ? | Spuren | — | — | — |
| $Fe_2O_3$ | 2,05 | 17530[6]) 21380[7]) | 351 428 | 4,6 5,7 |
| $Al_2O_3$ | 0,15 | keine | — | — |
| $U_3O_3$ | 13,12 | 24915[8]) 35490[9]) | 78 111 | 6,6 9,4 |
| $ThO_2$ | 70,96 | 216190 | 125 | 57,2 |
| $Ce_2O_3$ | 1,96 | 8680[10]) 9650[11]) | 178 198 | 2,3 2,6 |
| $ZrO_2$ | 0,23 | 924 | 165[12]) 163[13]) | 0,2 |
| *CaO* | 0,13 | 1080[14]) 1225[15]) | 343 388 | 0,3 0,3 |
| Rückstand | 1,50 | 6590 | — | 1,8 |
| | | **Unlöslicher Teil.** | | |
| *HgO* | Spuren | 49 | — | — |
| $Bi_2O_3$ ? | 0,15 | 124 | 44 und 16*) | — |
| *CdO* ? | Spuren | — | — | — |
| $Fe_2O_3$ | 1,30 | 664[16]) 1010[17]) | 21 32 | 0,2 0,3 |
| $Al_2O_3$ | 0,06 | keine | — | — |
| $U_3O_8$ | 0,02 | 21 | 40 | — |
| $ZrO_2$ | Spuren | — | — | — |
| $TiO_2$ | 0,45 | keine | — | — |
| Unbek. Subst. | 0,040 | 66 | — | — |
| $P_2O_5$ | Spuren | keine | — | — |
| $CO_2$ | 0,10 | — | — | — |
| *He* | 0,15 | — | — | — |
| $H_2O$ | 3,20 | — | — | — |
| | 98,84 | | | 75,7 80,3 |

Originalmineral . . . . . . 155
Standard-Uraniumoxyd . . . 186.

*) Dieser Niederschlag fiel in zwei Teilen aus, welche getrennt abfiltriert und aufgehoben wurden. Der erste Teil hatte die geringere Aktivität.

1) 6. Februar; 2) 27. Februar; 3) 23. März; 4) 8. Februar; 5) 24. März; 6) 13. Februar; 7) 5. März; 8) 15. Februar; 9) 6. April; 10) 16. Februar; 11) 28. März; 12) 8. Februar; 13) 28. März; 14) 14. Februar; 15) 27. März; 16) 13. Februar; 17) 13. März.

des Minerals haftet; während das Verhältnis zwischen den Gewichten des löslichen und des unlöslichen Teiles 40: 1 ist, ist das Verhältnis zwischen ihren Aktivitäten ungefähr 300:1. Vergleicht man weiter die Aktivität der beiden Teilen, dem löslichen und dem unlöslichen, gemeinsamen Bestandteile, wie beispielsweise des Eisenoxyds und des Wismutoxyds (?), so zeigt es sich, daß die aus dem löslichen Teile gewonnenen Proben viel aktiver sind als die aus dem unlöslichen gewonnenen. Beim Eisenoxyd ist dieses Verhältnis 17:1.

Nahezu sämtliche aus dem löslichen Teile gewonnenen Niederschläge erwiesen sich als radioaktiv, wenngleich einige von ihnen nur eine sehr geringe Wirkung auf das Elektroskop ausübten. Eine bemerkenswerte Ausnahme macht das Aluminium, das, obschon es eng mit der stark aktiven Eisengruppe verbunden ist, doch vollkommen inaktiv ist. Der aktive Bestandteil der Eisengruppe ist demnach in überschüssigem Ätzkali unlöslich. Wie weitere Versuche zeigten, gibt er eine Emanation ab, deren Abklingungskonstante zwar nicht genau bestimmt ist, aber doch anzudeuten scheint, daß sie von dem von Hahn[1]) abgesonderten Radiothorium herrührt, das sich stets mit Eisen zusammen abscheidet.

Die Aktivitäten mehrerer Niederschläge hatten bei der letzten Messung einen Höchstwert nicht erreicht: die Aktivitäten von Blei, Eisen, Uranium, Cer und Calcium waren noch in der Zunahme begriffen, während sich die Aktivitäten von Wismut (?), Thorium und Zirkon nicht änderten. Andererseits zeigten mehrere Niederschläge ursprünglich eine Aktivität, welche dann abnahm und sogar verschwand, wie beispielsweise die oben besprochene in Salzsäure unlösliche Substanz $\omega$.[2]) Sie wurde gleich anfangs nach ihrer Gewinnung zusammen mit ihrem Filter in das Elektroskop gebracht und zeigte dann eine Aktivität von 30000 bis 40000. Dann wurde der Filter vernichtet, der Niederschlag in Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft. Die Aktivität war nun auf 250 gesunken und schien auf diesem Werte beständig zu bleiben. Wir können daher annehmen, daß dieser Niederschlag eine sogenannte $X$-Substanz ist. In seinem chemischen Verhalten ähnelt er einigermaßen einem Platinmetall. Die Lösung in Königswasser hinterließ nach dem Eindampfen einen gelben kristallinischen Rückstand, welcher bei gelinder Erwärmung schwarz

1) Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 2, 233, 1905.

2) Der oben erwähnte Rückstand $\varphi$ war gleichfalls anfänglich sehr aktiv, verlor jedoch seine Aktivität in kurzer Zeit.

wurde. Dieser schwarze Rückstand war in Salzsäure unlöslich, dagegen in Königswasser löslich; diese Lösung zeigte dann wieder dieselben Eigenschaften.

Den nächsthöchst aktiven Niederschlag fand ich in dem Filtrat aus der Ammoniakgruppe. Ich sammelte mehrere sehr aktive winzige Spuren dieser Substanz auf Filtern. Die oben besprochene Substanz $\varphi$, die durch Zusatz von Natriumphosphat erhalten worden war, wog nur 8 Milligramm und besaß eine Gesamtaktivität von 3400, die nach sechswöchentlichem Stehen bis auf 3900 stieg. Obgleich dieser Niederschlag nur 0,02 vom Hundert des Gesamtgewichts des Minerals ausmacht, besitzt er doch 1 vom Hundert der gesamten Aktivität. Im Zusammenhang hiermit mag daran erinnert werden, daß Rutherford bei seinen ersten Versuchen über Thorium und Thorium $X$[1]) ebenfalls einen stark aktiven Bestandteil in seinen Thorpräparaten fand, der nach Abscheidung aus den Thorpräparaten durch Natriumphosphat gefällt werden konnte. Er war indessen nicht imstande, ihn zu identifizieren und schrieb ihn der Gegenwart einer Verunreinigung in den käuflichen Thorpräparaten zu.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, Sir William Ramsay für seine freundliche Unterstützung und guten Ratschläge meinen herzlichen Dank auszusprechen.

1) Chem. Soc. Trans. **81**, 345.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 8. Dezember 1906.)

## Berichte.

# Bericht über die Endglieder der Radiumzerfallsreihe (Radioblei).

Von **St. Meyer** und **E. v. Schweidler.**

Inhaltsübersicht: Literatur. — A. Historischer Teil: a) Polonium; b) Radiotellur; c) Radioblei; d) Restaktivitäten; e) Zusammenhang der genannten Substanzen. — B. Charakteristik der Zerfallsprodukte *RaD* bis *RaF* →: 1. Radium *D*; 2. Radium; 3. Radium *F* (Polonium); 4. Das Endprodukt. — C. Diskussion der von den verschiedenen Forschern verwendeten Präparate: 1. M. Curies Polonium; 2. Giesels Polonium; 3. Marckwalds Radiotellur; 4. Hofmanns Radioblei; 5. Die Restaktivitäten; 6. Nomenklaturen.

### Literatur.

1. P. Curie und M. Curie, Sur une substance nouvelle radioactive, contenue dans la pechblende. C. R. **127**, 175, 1898.
2. F. Giesel, Über Radium und Polonium. Phys. Zeitschr. **1**, 16, 1899.
3. St. Meyer und E. v. Schweidler, Über das Verhalten von Radium und Polonium im magnetischen Felde. Wiener Anz. 3./XI., Phys. Zeitschr. **1**, 90, 1899.
4. F. Giesel, Über die Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen im magnetischen Felde. Wied. Ann. **69**, 834, 1899.
5. J. Elster und H. Geitel, Weitere Versuche an Becquerelstrahlen. Wied. Ann. **69**, 87, 1899.
6. St. Meyer und E. v. Schweidler, Über Radium- und Poloniumstrahlung. Wiener Sitzber. CIX, IIa, 92, 1900.
7. H. Becquerel, Influence d'un champ magnétique sur le rayonnement des corps radioactives. Journ. de phys. (**3**) **9**, 71, 1900.
8. P. Curie, Actions du champ magnétique sur les rayons de Becquerel. C. R. **130**, 73, 1900.
9. M. Curie, Sur la pénétration des rayons de Becquerel non-déviables par le champ magnétique. C. R. **130**, 76, 1900.
10. F. Giesel, Über radioaktives Baryum und Polonium. Chem. Ber. **33**, 1667, 1900.
11. K. A. Hofmann und E. Strauß, Radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden. Chem. Ber. **33**, 3126, 1900.
12. F. Giesel, Über radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **33**, 3570, 1900.
13. P. Villard, Aktivierung von Wismut. Soc. franc. d. phys. Comm. **152**, 1900.

14. G. Berndt, Über die Spektren von Radium und Polonium. Phys. Zeitschr. **2**, 180, 1901.
15. K. A. Hofmann und E. Strauß, Über das radioaktive Blei. Chem. Ber. **34**, 8, 1901.
16. K. A. Hofmann, A. Korn und E. Strauß, Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen. Chem. Ber. **34**, 407, 1901.
17. K. A. Hofmann und E. Strauß, Über das radioaktive Blei. Chem. Ber. **34**, 907, 1901.
18. K. A. Hofmann und E. Strauß, Über das radioaktive Blei. Chem. Ber. **34**, 3033, 1901.
19. F. Giesel, Über radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **34**, 3772, 1901.
20. K. A. Hofmann und E. Strauß, Über radioaktives Blei. Chem. Ber. **34**, 3970, 1901.
21. F. Giesel, Über radioaktives Blei. Ebenda E. Demarçay. Chem. Ber. **35**, 102, 1902.
22. K. A. Hofmann und V. Wölfl, Über radioaktives Blei. Chem. Ber. **35**, 1453, 1902.
23. W. Marckwald, Über das radioaktive Wismut (Polonium). Chem. Ber. **35**, 2285; Phys. Zeitschr. **4**, 51, 1902.
24. F. Giesel, Über Radium und radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **35**, 3609, 1902.
25. W. Marckwald, Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende. Chem. Ber. **35**, 4239, 1902.
26. E. Rutherford und S. Grier, Magnetische Ablenkbarkeit der Strahlen von radioaktiven Substanzen. Phys. Zeitschr. **3**, 385, 1902.
27. H. Becquerel, Sur la déviabilité magnétique et la nature de certains rayons émis par le Radium et le Polonium. C. R. **136**, 199, 1903.
28. H. Becquerel, Sur le rayonnement du Polonium et du Radium. C.R. **136**, 431, 1903.
29. H. Becquerel, Sur le rayonnement du Polonium et sur le rayonnement secondaire qu'il produit. C.R. **136**, 977, 1903.
30. M. Curie, Über den radioaktiven Stoff Polonium. Phys. Zeitschr. **4**, 234, 1903.
31. F. Giesel, Über Polonium. Chem. Ber. **36**, 728, 1903.
32. K. A. Hofmann und V. Wölfl, Das radioaktive Blei als primär wirksamer Stoff. Chem. Ber. **36**, 1040, 1903.
33. A. Korn und E. Strauß, Über die Strahlungen des radioaktiven Bleis. Ann. d. Phys. **11**, 397, 1903.
34. F. Giesel, Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums. Chem. Ber. **36**, 2368, 1903.
35. W. Marckwald, Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende. Chem. Ber. **36**, 2662, 1903.
36. K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wölfl, Über induzierte Radioaktivität. Ann. d. Phys. **15**, 615, 1904.
37. F. Giesel, Bemerkung zu der Arbeit von K. A. Hofmann, L. Gonder

und V. Wölfl, „Über induzierte Radioaktivität". Ann. d. Phys. **15**, 1048, 1904.

38. A. Debierne, Sur le plomb radioactif, le radiotellur et le polonium. C. R. **139**, 281; Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 220, 1904.
39. E. Rutherford, Slow transformation products of Radium. Phil. mag. **8**, 636, 1904.
40. E. Rutherford, The succession of changes in radioactif bodies. Phil. trans. A. **204**, 169; Proc. Roy. Soc. **73**, 493, 1904.
41. R. J. Strutt, Conduction of Electricity through high vacua under the influence of radioactive substances. Phil. mag. (6) **8**, 157, 1904.
42. R. J. Strutt, The formation of Polonium from Radium. Nat. **70**, 627, 1904.
43. W. Marckwald, Radiotellurium. Nat. **69**, 347, 461, 1904.
44. F. Soddy, Radiotellurium. Nat. **69**, 347, 461, 1904.
45. G. Pellini, Radioaktivität und Atomgewicht des Tellur. Gazz. chim. ital. **47**, 35, 1904.
46. St. Meyer und E. v. Schweidler, Über zeitliche Änderungen der Aktivität; vorl. Mittlg. Wiener Anz. 1. Dez. 1904.
47. J. J. Thomson, The charge of the $\alpha$-Rays from Polonium. Cambr. Phil. Soc. XIII, 49, 1904; Nat. **71**, 166 und 438, 1905.
48. E. Rutherford, Slow transformation products of Radium. Nat. **71**, 341, 1905.
49. St. Meyer und E. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen III. Über zeitliche Änderungen der Aktivität. Wiener Sitzber. CXIV, IIa, 389, 1905.
50. E. Rutherford, Slow transformation products of Radium. Phil. mag. **10**, 290, 1905.
51. A. S. Mackenzie, The deflexion of $\alpha$-Rays from Radium and Polonium. Phil. mag. **10**, 538, 1905.
52. W. Marckwald, Über das Radiotellur. Chem. Ber. **38**, 591, 1905.
53. D. Murray, Atomic disintegration. Nat. **73**, 125, 1905.
54. W. Marckwald, Über Radiotellur und Polonium. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 133, 1905.
55. W. Marckwald, H. Greinacher und K. Herrmann, Über die Radioaktivitätskonstante des Radiotellurs. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 136, 1905.
56. H. Greinacher, Untersuchungen über die Abklingung der Radioaktivität des Radiotellurs. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 139, 1905.
57. A. S. Eve, Infection of laboratories by Radium. Nat. **71**, 460, 1905.
58. E. Riecke, Über Absorptionsverhältnisse der Strahlen des Radiums und Poloniums nach Versuchen von Retschinsky und Wigger. Phys. Zeitschr. **6**, 683, 1905.
59. St. Meyer und E. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen V. Über Radioblei und Radiumrestaktivitäten. Wiener Sitzber. CXIV, IIa, 1195, 1905.
60. O. Wigger, Zur Charakteristik der $\alpha$- und $\gamma$-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 391, 1905.

61. St. Meyer und E. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen VI. Über Radium *F* (Polonium). Wiener Sitzber. CXV, IIa, 63, 1906.
62. M. Curie, Über die Zeitkonstante des Poloniums. C. R. **142**, 273; Phys. Zeitschr. **7**, 146 und 180, 1906.
63. St. Meyer und E. v. Schweidler, Bemerkung zu der Mittlg. der Frau Curie „Über die Zeitkonstante des Poloniums, Nachtrag". Phys. Zeitschr. **7**, 257, 1906.
64. St. Meyer und E. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen VII. Über die aktiven Bestandteile des Radiobleis. Wiener Anz. 26./IV; Wiener Sitzber. CXV, IIa, 697, 1906.
65. St. Meyer und E. v. Schweidler, Zur Charakteristik der aktiven Bestandteile des Radiobleis. Liebenfestschrift 402, 1906.
66. St. Meyer und E. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen IX. Einige Versuche über die Absorption der $\alpha$-Strahlen in Aluminium. Wiener Sitzber. CXV. IIa, 713, 1906.
67. F. Giesel, Über $\beta$-Polonium. Chem. Ber. **39**, 780 und 1014, 1906.
68. P. Ewers, Über die von Polonium und Radiotellur ausgesandten Strahlungen. Phys. Zeitschr. **7**, 148, 1906.
69. E. Rutherford, Retardation of the $\alpha$-particle from radium in passing through matter. Phil. mag. **12**, 141, 1906.
70. E. Rutherford, The mass and velocity of the $\alpha$-particles expelled from radium and actinium. Phil. mag. **12**, 361, 1906.
71. J. Danyscz (fils), Sur le plomb radioactif extrait de la pechblende. C. R. **143**, 232, 1906.
72. W. Marckwald, Über Polonium und Radiotellur. Phys. Zeitschr. **7**, 369, 1906.
73. B. Kučera und B. Mašek, Über die Strahlungen des Radiotellurs. I. Phys. Zeitschr. **7**, 337; II. ebenda 630; III. ebenda 650, 1906.
74. J. Elster und H. Geitel, Über die Abscheidung radioaktiver Substanzen aus gewöhnlichem Blei. Phys. Zeitschr. **7**, 841, 1906.

Zusammenfassende Darstellungen:

I. M. Curie, Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris. — Recherches sur les substances radioactives, 1903. (Deutsche Übersetzung von W. Kaufmann, Die Wissenschaft I, Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1904.)
II. E. Rutherford, Radioactivity. 2. Aufl. Cambridge 1905.
III. K. A. Hofmann, Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. 2. Aufl. 1904. Leipzig, J. A. Barth.

## A. Historischer Teil.

Im Laufe der Untersuchungen über radioaktive Substanzen wurde eine Reihe von wirksamen Körpern mit sehr charakteristischen Eigenschaften aufgefunden. Bei den weiteren Forschungen stellte sich dann

heraus, daß dieselben teilweise identisch sind, teilweise im genetischen Zusammenhange stehen. Es soll zunächst eine kurze Übersicht über die Auffindung dieser Stoffe und ihre wesentlichsten Eigenschaften gegeben werden.

### a) Polonium.

Im Jahre 1898 gelang P. und M. Curie (1) die Abscheidung eines aktiven Körpers aus der Pechblende von St. Joachimsthal mit Wismut, durch Fällung aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Für die darin enthaltene radioaktive Substanz wurde der Name Polonium vorgeschlagen. F. Giesel (2, 10) wiederholte das Trennungsverfahren und gab eine Methode der Darstellung stark wirksamer Präparate an, die auf fraktionierter Fällung des Chlorids mit Wasser beruht.[1])

Versuche, ein Spektrum dieser Substanz zu erhalten, machten mit negativem Erfolg E. Demarçay, C. Runge, F. Exner und E. Haschek, während G. Berndt (14) ein solches zu finden glaubte.

Es stellte sich bald heraus, daß die Poloniumpräparate mit der Zeit an Wirksamkeit einbüßten, worüber qualitative Angaben von F. Giesel (2, 4), M. Curie (I, S. 31 und 122), H. Becquerel (27) und E. Rutherford (40, 50) gemacht wurden. Genauere Angaben brachten zuerst gleichzeitig M. Curie (62) und St. Meyer und E. v. Schweidler (61) und zwar mit den Halbierungskonstanten der Abklingung von 140 bezw. 139 Tagen.

Die Strahlen des Poloniums sind sehr wenig durchdringlich (1); quantitative Angaben finden sich bei M. Curie (9) und E. Rutherford (40). Sie erregen keine Sekundärstrahlen (9). Nur F. Giesels Präparate hatten auch durchdringendere Strahlen (2, 4). Dementsprechend zeigte sich dann auch bei der Untersuchung der magnetischen Ablenkbarkeit, daß die Poloniumpräparate Curiescher Provenienz unablenkbare, beziehungsweise nach späteren Untersuchungen schwach ablenkbare „positive“ Strahlen ($\alpha$-Strahlen, nach der heutigen Terminologie) aussenden. (Vergl. St. Meyer und E. v. Schweidler (3), H. Becquerel (7), E. Rutherford und S. Grier (26), H. Becquerel (27, 28, 29)). F. Giesels Präparate entsenden hingegen auch ablenkbare ($\beta$-) Strahlen (4) (vergl. P. Curie (8), St. Meyer und E. v. Schweidler (6)). Ferner findet sich die Angabe von H. Becquerel (29), daß metallisches Polonium, das von Curies stammte, auch $\gamma$-Strahlen aussende.

---

1) Bezüglich der Darstellung vergl. auch I, S. 29—33; II, S. 22.

### b) Radiotellur.

W. Marckwald (23) zeigte ein neues Verfahren zur Konzentrierung des radioaktiven Stoffes aus dem aus Uranpecherz gewonnenen Wismut, das wesentlich in der spontanen Ausfällung auf metallischem blanken Wismut, das in salzsaure Chloridlösung getaucht wurde, bestand. Er faßte das Produkt zunächst als Polonium auf. Schon in seiner nächsten Mitteilung (25) wies er jedoch darauf hin, daß die Substanz ihrem chemischen Verhalten nach dem Tellur näher stände als dem Wismut und schlug den Namen Radiotellur dafür vor.[1])

Trotzdem dieses Radiotellur in seinen Strahlungseigenschaften dem Curieschen Polonium sehr ähnlich ist, glaubte er wegen einiger Differenzen im chemischen Verhalten in demselben eine von *Po* verschiedene Substanz annehmen zu müssen.

Reiner als durch Fällung auf Wismut oder Antimon erhielt er das Präparat durch Fällung mittels Zinnchlorür (35). Die Ausbeute aus 2 Tonnen Pechblende betrug 4 Milligr. noch nicht ganz reiner Substanz. Als vorteilhaftesten Weg zur Abscheidung des Radiotellurs von Selen und Tellur empfiehlt er (52), die durch schweflige Säure erhaltene Fällung in verdünnter Salpetersäure zu lösen, die Lösung zur Trockne einzudampfen und den Rückstand mit Ammoniaklösung zu erwärmen. Der geringfügige Rückstand hiervon enthält dann das gesamte Radiotellur.

Was eine Abnahme der Aktivität dieses Körpers mit der Zeit anbelangt, glaubte man zwar zuerst Konstanz der Wirksamkeit annehmen zu können und auch darin einen Unterschied gegenüber Polonium zu finden, spätere Untersuchungen von St. Meyer und E. v. Schweidler (46, 49) lieferten jedoch eine rein logarithmische Abklingung mit der Halbierungskonstante von 135,5 Tagen, Messungen W. Marckwalds (52, 54, 55) 139,6 Tage, desgleichen solche H. Greinachers an 2 Jahre altem Material. E. Rutherford gab dafür (48) 150 Tage, später (50) 143 Tage an.

Die Absorptionsverhältnisse wurden von E. Rutherford (40), St. Meyer und E. v. Schweidler (66), B. Kučera und B. Mašek (73) und O. Wigger (60) untersucht.

### c) Radioblei.

Die erste beiläufige Bemerkung über ein wirksames Bleisulfat findet sich bei J. Elster und H. Geitel (5), doch haben wesent-

---

1) G. Pellini will auf Grund hiervon die Abweichungen im Atomgewicht des gewöhnlichen Tellurs erklären (45).

lich zuerst K. A. Hofmann und E. Strauß (11) stark aktive Bleipräparate dargestellt. Sie erhielten solche aus Uranpecherz, Bröggerit, Cleveit, Uranglimmer, Samarskit, Euxenit und Alvit. Mit basisch-weinsaurem Ammon läßt sich aktives Bleisulfat ausziehen und im Rückstand verbleibt eine sehr wirksame Substanz. Bei Umkristallisieren des Chlorids reichert sich die Mutterlauge mit radioaktiver Substanz an. Der gewonnene Körper steht in seinem analytischen Verhalten dem Blei sehr nahe (15), doch bestehen mehrfache Unterschiede im Verhalten der Chromate, Sulfate, Chloride und Sulfide (18, 20). Das Äquivalentgewicht fanden sie zu 65 für die wahrscheinlich vierwertige Oxydationsstufe (Atomgewicht = ca. 260) (15). Verschiedene Methoden zur Konzentrierung der gesuchten Produkte durch Entfernung des inaktiven Bleies sind in den Arbeiten (22, 32) enthalten.

E. Demarçay (21) hat das Spektrum eines von F. Giesel hergestellten Radiobleis untersucht und fand, daß das Produkt in der Hauptmasse Blei war, einige Verunreinigungen (*Ca*, *Ba*, *Sr*, *Cr*, *Al*, *Mn*, *Bi*, *Sn*, *Mo*, *Y*, und *Mg* in Spuren, etwas mehr *Fe*, aber kein Radium) enthielt, daß aber im Spektrum außerdem noch zwei unbekannte Linien $\lambda = 3659{,}6$ und $4116{,}8$ auftraten.

Das Radioblei sendet $\alpha$- und $\beta$-Strahlen aus. Frisch dargestellte Präparate steigern (22, 32) im allgemeinen ihre Wirksamkeit mit der Zeit bis zu einem Grenzwert und regenerieren dieselbe, wenn sie durch bestimmte Operationen geschwächt worden sind. Die endlich erreichte Aktivität bleibt merklich konstant in einem Zeitraum von über einem Jahre (12, 19, 22, 32).

Aus dem Radioblei kann man durch geeignete chemische Verfahren (32, 36) einen sehr intensiv strahlenden Körper erhalten, dessen Aktivität aber nicht konstant bleibt, sondern im Laufe der Zeit absinkt; und zwar für die $\beta$-Strahlung in wenigen Wochen, für die $\alpha$-Strahlen ziemlich langsam, so daß sie viele Monate noch merkbar bleibt.

Aus Radioblei in Form der Lösung lassen sich auch stark aktive Substanzen gewinnen, entweder durch Fällung gleichzeitig gelöster Metalle, speziell der Gruppe *Ir*, *Pd*, *Rh*, *Pt* und auch durch *Au*, *Ag*, *Hg* (36) oder durch spontane Abscheidung an eingetauchten Metallstücken von *Pd*, *Ir*, *Ag*, in geringerem Grade *Pt* und *Au*, dann auch noch auf blankem Blei. Auch hier nimmt die $\alpha$- und $\beta$-Aktivität in der vorerwähnten Weise ab.

Ein von K. A. Hofmann aus Radioblei mit salzsaurem Spiritus

abgeschiedenes, nur $\alpha$-strahlendes Produkt wurde von St. Meyer und E. v. Schweidler bezüglich seiner Abklingung untersucht und die Halbierungskonstante von 135 Tagen gefunden (46, 49). Ferner untersuchten sie Radiobleichloridproben, die von L. Haitinger und C. Ulrich aus Pecherzrückständen im Anschluß an die von ihnen vorgenommene Radiumgewinnung hergestellt worden waren (59). Nach dem Hofmannschen Verfahren in heißer Lösung aktivierte Silber- und Palladiumstücke lieferten einen Abfall der $\alpha$-Aktivität, der im Anfang etwas rascher, dann langsamer, schließlich einem einfach logarithmischen Gesetze mit im Mittel $HC = 134{,}5$ Tagen (59, 61) folgend, entsprach. — Die $\beta$-Strahlung (59) nahm ab mit einer Halbierungskonstante $HC =$ ca. 6 Tage.

Eine kurz nach der Herstellung untersuchte Radiobleiprobe zeigte einen Anstieg der $\alpha$-Aktivität (59) mit einem der früher gegebenen Zahl von 135 Tagen entsprechenden Werte der Halbierungskonstante.

Durch Elektrolyse von der Löslichkeit halber in Acetat umgewandeltem Radioblei (64, 65) erhielten sie je nach der Stromdichte an der Platinkathode einen Niederschlag von bloß $\alpha$-strahlendem Produkt mit $HC = 137$ Tagen oder einen $\alpha + \beta$-strahlenden, wobei die $\beta$-Strahlung in ihrer Abklingung zwischen den Grenzen der Halbierungskonstante von 4,8 und 6,5 Tagen liegt.

J. Danysz (fils) fand (71) aus dem Anstiege der $\beta$-Strahlung einer durch fraktionierte Fällung aus heißem Wasser frisch hergestellten Radiobleichloridprobe eine Halbierungskonstante von 4,72 Tagen.

### d) Restaktivitäten.

Daß die Aktivität eines Körpers, der mehrere Monate lang in Radiumemanation induziert wurde, nicht restlos verschwindet, sondern daß ein Rest von etwa $^1/_{20000}$ der Anfangsaktivität übrig bleibt, der sich nicht merklich ändert, wurde zuerst von P. und M. Curie (I, S. 116) beobachtet. Eine analoge Tatsache beobachtete F. Giesel und gab an, daß die Wirkung bloß von $\alpha$-Strahlen herrühre. E. Rutherford (39, 40) fand, daß der der „Restaktivität" entsprechende Niederschlag auf einer induzierten Glasfläche durch Säuren teilweise gelöst werde und sowohl $\alpha$- als auch $\beta$-Strahlen aussende. Der Betrag der $\alpha$-Strahlung zeigte monatelang ein Anwachsen. Aus der sauren Lösung konnte an blankem Wismut ein bloß $\alpha$-strahlender Stoff abgeschieden werden, der sich in bezug auf Absorption der Strahlung mit Radiotellur identisch verhielt.

Zunächst deutete E. Rutherford diese Erscheinungen im Sinne seiner Zerfallstheorie so, daß aus $RaC$ eine $\beta$-strahlende Substanz

*RaD* und daraus eine $\alpha$-strahlende *RaE* entstünde, mit den Halbierungskonstanten von ca. 40 Jahren für *RaD* und ca. einem Jahr für *RaE*; spätere Beobachtungen (48, 50), welche auch einen zeitlichen Gang der $\beta$-Aktivität (spontaner Anstieg mit $HC =$ ca. 6 Tage; sowie Abfall nach Glühen mit $HC =$ ca. 4,5 Tage) lieferten (50), führten zur Erkenntnis, daß 3 Substanzen (zunächst $D$, $D_1$, $E$, später $D$, $E$, $F$ genannt) angenommen werden müssen. *RaD* ist strahlenlos, $HC =$ ca. 40 Jahre; *RaE* ($RaD_1$) ist $\beta$-strahlend, $HC =$ ca. 1 Woche; *RaF* (zuerst *RaE* genannt) ist $\alpha$-strahlend mit einer Halbierungskonstante, für die E. Rutherford gegenüber dem früher erwähnten rohen Werte von 1 Jahr, erst 150 Tage (48), dann 143 Tage angeben konnte.

Die Rutherfordsche Auffassung wurde bestätigt durch die Messungen von St. Meyer und E. v. Schweidler (59, 61), die aus dem Anstieg der $\alpha$-Aktivität für *RaF* die Halbierungskonstante von 138 Tagen ableiteten. Für *RaD* fanden sie (64, 65) gegenüber dem Rutherfordschen aus der $\beta$-Strahlung von *RaE* und *RaC* berechneten Werte der Halbierungskonstante (40 Jahre) aus Vergleichung der $\alpha$-Strahlung von *RaF* und *RaC* den geringeren Betrag von $HC =$ ca. 24 Jahre.

### e) Zusammenhang der genannten Substanzen

Von Anfang an fanden sich Vertreter der Ansicht, daß manche dieser Substanzen identisch seien. F. Giesel (12) hielt die Hofmannschen Radiobleiprodukte für Polonium, dagegen sein Polonium für nicht identisch mit W. Marckwalds Radiotellur (24). Anderseits fand er später (31), daß sich Marckwalds Substanz aus seinem Polonium gewinnen lasse. M. Curie (30) und F. Soddy (44) behaupteten Identität zwischen Radiotellur und nach der Curieschen Darstellungsweise erhaltenem Polonium, A. Debierne (38) die Identität aller drei Stoffe.

Die Diskussion über das gegenseitige Verhältnis der verschiedenen Präparate war damals noch dadurch einigermaßen unpräzise, daß man sich über die stoffliche Natur der Körper noch nicht geeinigt hatte, sondern vielfach eine Übertragung („Induktion“) (z. B. 34) der Aktivität auf an sich nicht aktive Stoffe für möglich hielt. Auch glaubte man durch äußere Einwirkungen (wie durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen) Aktivierung erzeugen zu können. (13), (16), (33), dagegen (19).

Wesentlich gefördert wurde die Entscheidung über diese Streitfragen durch die allgemeine Annahme der Rutherford-Soddyschen Zer-

fallshypothese, die insbesondere durch die Angabe der Zeitkonstanten eine radioaktive Substanz charakterisiert.

Bereits R. J. Strutt wurde zu der Annahme gedrängt, daß sich Polonium aus Radium bilde (42). Bestimmungen der Halbierungskonstanten lieferten weitere Anhaltspunkte.

Von St. Meyer und E. v. Schweidler (46, 49) wurden zuerst die Zeitkonstanten für den $\alpha$-strahlenden Bestandteil des Radiobleis und für Radiotellur gleich groß ($HC$ = ca. 136 Tage) gefunden; E. Rutherford (50) und bald darauf St. Meyer und E. v. Schweidler (59, 61) fanden für den $\alpha$-strahlenden Bestandteil der Restaktivitäten 143 bezw. 138 Tage, also innerhalb der Beobachtungsfehler identische Werte und endlich erhielten für Polonium M. Curie (62) 140 Tage und St. Meyer und E. v. Schweidler (61) $HC = 139$ Tage.

Damit war zunächst die Identität von M. Curies Polonium, Radiotellur, dem $\alpha$-strahlenden Bestandteil des Radiobleis und $RaF$ höchstwahrscheinlich gemacht und einer Auffassung zur Anerkennung verholfen, die E. Rutherford schon sehr frühe vertreten hatte (40, 48, 50). W. Marckwald selbst hat kürzlich zur Vereinfachung der Nomenklatur auf die von ihm gewählte Bezeichnung Radiotellur zugunsten des Namens Polonium verzichtet (72).

In analoger Weise ergaben sich gut übereinstimmende Werte für die Halbierungskonstanten des $\beta$-strahlenden $RaE$ (50) und diejenige des $\beta$-strahlenden Bestandteiles von Radioblei (59).[1]

### B. Charakteristik der Zerfallsprodukte *RaD* bis *RaF* ⟶

Die Identität der einzelnen vorerwähnten Körper mit Zerfallsprodukten des Radiums kann als sichergestellt und allgemein anerkannt gelten. Wir wollen daher im folgenden eine Charakteristik dieser Produkte geben, wobei daran erinnert sei, daß man nach dem gegenwärtigen Stande der Kenntnis die Radiumzerfallsreihe in der folgenden Anordnung schreiben kann:

$$Ra \longrightarrow Ra\text{-Emanation} \longrightarrow \underbrace{RaA \longrightarrow RaB \longrightarrow RaC \longrightarrow}_{\text{rasch zerfallende Produkte; induzierte Aktivitäten.}}$$

$$\underbrace{\longrightarrow RaD \longrightarrow RaE \longrightarrow RaF \longrightarrow}_{\text{langsam zerfallende Produkte; Restaktivitäten.}}$$

#### 1. Radium *D*.

Die Substanz ist strahlenlos, das heißt, die Umwandlung in die nächstfolgende geschieht ohne Aussendung von $\alpha$- und $\beta$-Partikeln,

1) Vergl. hierzu Abschnitt B. 2.

die hinreichende Geschwindigkeit besitzen, um ionisierend, photographisch wirksam oder fluoreszenzerregend zu sein. Eventuell könnte eine sehr weiche Strahlung, die von St. Meyer und E. v. Schweidler (64, 65, 66) an einer Restaktivität als über die $\alpha$- und $\beta$-Strahlen übergelagert aufgefunden wurde, diesem Körper zugehören.

Die Halbierungskonstante kann nicht direkt bestimmt werden, sondern man muß sich des folgenden Gedankenganges bedienen.

Bezeichnet man mit $N$ die Zahl der zur Zeit $t$ vorhandenen Atome einer radioaktiven Substanz, so ist $\frac{dN}{dt} = -\nu N$ und für Gleichgewicht der Stoffe $A$, $B$, $C$, ...

$$\alpha A = \beta B = \gamma C = \ldots = \nu N = \ldots = \text{constant},$$

worin die großen Buchstaben die maximale Menge der vorhandenen Substanz, die griechischen Buchstaben die Zerfallskonstanten bedeuten.

Die vorhandene Menge von $D$ ist nach einer Expositionszeit $T$ in Radiumemanation gleich $D_T = D_\infty(1 - e^{-\delta T})$, worin $D_\infty$ die Menge von $D$ bezeichnet, die bei unendlich langer Exposition mit der vorhandenen induzierenden Menge an Radiumemanation im Gleichgewicht wäre.

Ein relatives Maß für die vorhandene Menge von $D$ erhält man aus der Aktivität der nächstfolgenden Produkte $E$ oder $F$, die mit dieser Menge sich im Gleichgewicht befinden. Man erhält also in diesem relativen Maße die Größe $D_T$, indem man die Aktivität von $E$ oder $F$ beobachtet, nachdem diese sich mit der Menge $D_T$ ins Gleichgewicht gesetzt haben, beziehungsweise wenn man den entsprechenden Endwert mittels der bekannten Zerfallskonstanten von $E$ und $F$ durch rechnerische Extrapolation bestimmt. Die Größe $D_\infty$ ist dann in demselben Maße dadurch gegeben, daß die Aktivität der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Mengen $E$ und $F$ der Aktivität von $RaC$, welche während der Expositionszeit in konstantem Betrage vorhanden war, unter Voraussetzung gleicher ionisierender Wirkung der Strahlen, gleich sein muß.

Indem E. Rutherford die $\beta$-Strahlung von $RaC$ mit derjenigen des daraus entstandenen $RaE$ verglich (40), erhielt er für $RaD$ eine Halbierungskonstante von ca. 40 Jahren; dem entspricht eine mittlere Lebensdauer $T = 57$ Jahre und die Zerfallskonstante $\delta = 5{,}6 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\sec}$.

St. Meyer und E. v. Schweidler (64, 65) erhielten aus dem Vergleich der $\alpha$-Aktivitäten von $RaC$ und derjenigen aus dem daraus entstandenen $RaF$ den Wert von $HC = 24$ Jahren, der sich noch ver-

ringern würde bei Berücksichtigung des Umstandes, da die $\alpha$-Strahlen des *RaF* eine geringere ionisierende Wirkung haben, als die des *RaC*. Doch sind die Versuchsbedingungen hier derartige, daß der Differenz gegenüber dem Werte Rutherfords noch keine entscheidende Bedeutung beigelegt werden darf.

Die chemischen Eigenschaften des dem Blei verwandten *RaD* sind im wesentlichen durch die von K. A. Hofmann und seinen Mitarbeitern für den primären Bestandteil des Radiobleis beschriebenen (vergl. S. 387 und (11, 15, 17, 18, 20, 22, 32, 36)) charakterisiert. Von E. Rutherford (50) stammt die Angabe, daß das in einer Restaktivität enthaltene *RaD* in starken Säuren löslich und unterhalb einer Temperatur von $1000^0$ C flüchtig sei.

Elektrolytisch ist es nach den Versuchen von St. Meyer und E. v. Schweidler (64, 65) unedler als Blei.

### 2. Radium *E*.

Das Produkt ist $\beta$-strahlend. Diese $\beta$-Strahlung kann in erster Annäherung als homogen gelten (64, 65), charakterisiert durch einen Absorptionskoeffizienten $\lambda$ (aus der Formel $J = J_0\, e^{-\lambda x}$, $J$ = Intensität der Strahlung, $x$ = durchstrahlte Schichtdicke) von $150 \frac{1}{\text{cm}}$ Zinn und $44 \frac{1}{\text{cm}}$ Aluminium. Die entsprechenden Halbierungsdicken (Schichtdicke, welche die Hälfte der Strahlung absorbiert) berechnen sich daraus zu $HD = 0{,}0046$ cm Zinn bezw. 0,016 cm Aluminium. Die Strahlung ist daher noch weicher als die $\beta$-Strahlung des Aktinium *B* (resp. *AcC* nach O. Hahn), deren Absorption T. Godlewski bestimmt hat.

Eine $\gamma$-Strahlung war nicht nachweisbar, das heißt, sie betrug jedenfalls weniger als 0,3 Promille der $\beta$-Strahlung (64).

Für die allgemeinen chemischen Eigenschaften gilt, was K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter über den $\beta$-strahlenden Teil des Radiobleis aussagen (vergl. S. 387). E. Rutherford (50) gibt weiter an, daß *RaE* bei $1000^0$ C noch nicht verdampft.

Bezüglich der Halbierungskonstanten lagen zuerst vor: die Werte von E. Rutherford 4,5 bezw. ca. 6 Tage (50), von St. Meyer und E. v. Schweidler ca. 6 Tage (59) und von F. Giesel 6,14 Tage (67).

Bei dem elektrolytischen Trennungsverfahren (64, 65) haben St. Meyer und E. v. Schweidler Abklingungen erhalten, die je nach der Stromdichte oder Behandlung mit Säuren oder Glühen verschiedene Werte ergaben.

Sie schlossen daraus, daß Radium $E$ kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei aufeinanderfolgenden Zerfallsprodukten $RaE_1$ und $RaE_2$ besteht.

$RaE_1$ ist strahlenlos, bei Rotglut von Platin verdampflich, in heißer Essigsäure löslich und elektrochemisch unedler als $RaE_2$. Seine Halbierungskonstante beträgt 6 bis 6,5 Tage.

Das eigentliche $\beta$-strahlende Produkt ist $RaE_2$ mit einer Halbierungskonstanten von 4,8 Tagen. Es steht elektrochemisch zwischen Polonium und $RaE_1$. Die vorerwähnte Angabe E. Rutherfords, daß $RaE$ bei 1000° C noch nicht verdampfe, gilt für $RaE_2$.

Diesen Annahmen entspricht es, daß bei der Elektrolyse mit steigender Stromdichte zunächst nur Polonium ($RaF$), dann Polonium und $RaE_2$, dann $Po$, $RaE_2$ und $RaE_1$ mit weniger oder mehr $RaD$ abgeschieden wird. Die durch Glühen und die durch Kochen in Essigsäure von $RaE_1$ befreiten Proben zeigen den Abfall von reinem $RaE_2$ ($HC = 4{,}8$ Tage), diejenigen, welche $RaE_2$ und $RaE_1$, ersteres im Überschuß, enthalten, liefern Abklingungen, die sich asymptotisch derjenigen von $RaE_1$ ($HC =$ ca. 6 Tage) anschließen.

Damit erklären sich auch zugleich die Resultate E. Rutherfords, der an einem geglühten (daher von $RaD$ und $RaE_1$ befreiten) Radiumrestaktivität tragenden Platinblech als Halbierungskonstante des $\beta$-strahlenden Produktes ca. 4,5 Tage im Abfall erhielt, dagegen aus der Kurve des Ansteigens auf ca. 6 Tage schloß.

Bei fraktionierter Kristallisation von Radiobleichlorid aus heißer wäßriger Lösung, bleiben die aktiven Bestandteile $RaE_2$ und $RaF$ in Lösung, während die inaktiven $RaD$ und $RaE_1$ ausfallen. Dies geht aus den Beobachtungen von J. Danyscz (71) hervor, der ein Ansteigen der $\beta$-Aktivität entsprechend einer Halbierungskonstante von 4,7 Tagen (also entsprechend $RaE_2$) fand.

### 3. Radium $F$ (Polonium).

Polonium ist $\alpha$-strahlend.[1]) Bei dem Versuch, die positive Ladung der Partikel nachzuweisen, ergaben die Untersuchungen R. J. Strutts (41), J. J. Thomsons (47), O. Wiggers (60) und P. Ewers (68) außerdem auch langsame negative Elektronen ($\delta$-Strahlen).

Die $\alpha$-Strahlen sind bezüglich ihrer Absorption charakterisiert durch den „range" (Wirkungsbereich, Extinktionsdicke) in Luft, für den O. Wigger (60) 4 cm, B. Kučera und B. Mašek (73) 4,1 cm

1) Vergl. hierzu bloß die Bemerkung H. Becquerels (29), S. 385.

und M. Levin (69) 3,86 cm fanden. St. Meyer und E. v. Schweidler charakterisierten die Absorption in Aluminium durch den Absorptionskoeffizienten für unendlich dünne Schichtdicke gleich 1050 $\frac{1}{cm}$ und die Extinktionsdicke (range) $\sigma = 28 \cdot 10^{-4}$ cm (66). Setzt man mit Mc. Clung und O. Hahn $10^{-4}$ cm Aluminium äquivalent 0,16 cm Luft, so erhält man aus obigem Wert $\sigma$ für Luft den Wirkungsbereich zu 4,5 cm.

Die Anfangsgeschwindigkeit der $\alpha$-Partikel bestimmte E. Rutherford (70) zu $v_0 = 1{,}73 \cdot 10^9 \frac{cm}{sec}$.

Für die Abklingungskonstante ergeben sich die folgenden Mittelwerte.

| | Zahl der Beobachtungsreihen | Substanz | $HC$ im Mittel |
|---|---|---|---|
| (61) St. Meyer und E. v. Schweidler | 10 | Restaktivität | 138,2 |
| " | 3 | $\alpha$-Radioblei | 134,5 |
| " | 2 | Radiotellur | 136,5 |
| " | 2 | Radiowismut | 138,9 |
| (50) E. Rutherford | 3 | Restaktivität | 143 |
| " | 1 | Radiotellur | 143 |
| (55) W. Marckwald und H. Greinacher | 1 | Radiotellur | 139,6 |
| (62) M. Curie | 5 | Polonium | 140,0 |

Die chemischen Eigenschaften sind durch die Angaben von M. Curie (I) für ihr Polonium und von W. Marckwald (vergl. S. 386) für sein Radiotellur-Polonium gegeben, sowie durch diejenigen K. A. Hofmanns über den $\alpha$-strahlenden Bestandteil des Radiobleis.

Nach E. Rutherford (50) verdampft $RaF$ bei ca. 1000° C. — Polonium ist elektrochemisch edler als die vorhergehenden Zerfallsprodukte (59 [Anhang], 64, 65).

### 4. Das Endprodukt.

Das Produkt, in das sich $RaF$ (Polonium) weiter verwandelt ($RaG$), ist noch nicht bekannt. Es liegen vorläufig keine Anhaltspunkte dafür vor, daß noch weiterhin Umwandlungen unter Aussendung von ionisierenden Strahlungen vor sich gehen.

E. Rutherford, F. Soddy und B. Boltwood (II, S. 484) halten es für möglich, daß das Endprodukt das gewöhnliche Blei sei, speziell

mit Rücksicht auf den Umstand, daß Blei sich in den natürlichen Uranmineralien in angenähert konstantem Prozentsatz vorfindet. Freilich ist es aber auch eine bekannte Tatsache, daß verschiedene Metalle wie *Pb* und *Ag*, oder *Cu* und *Au* usw. in ziemlich konstantem Verhältnisse vergesellschaftet in der Natur vorkommen (vergl. 53).

Auch die Spekulationen, die sich auf die Relation der Atomgewichte von Radium und Blei stützen, müssen insolange als unverläßlich gelten, als das Atomgewicht des Radiums, die Größe der abgespaltenen $\alpha$-Partikel (vergl. 70, S. 366) und die Zahl der $\alpha$-Partikel aussendenden Zerfallsprodukte noch nicht genügend sichergestellt ist. Es ist dabei zu bedenken, daß ja möglicherweise die sogenannten strahlenlosen und die bloß $\beta$-strahlenden Stoffe auch $\alpha$-Partikel auszusenden vermöchten, mit Anfangsgeschwindigkeiten, die unter dem kritischen Wert, der zur Ionisation erforderlich ist, bleibt.

Die Möglichkeit, daß das Endprodukt mit keiner bekannten Substanz identisch ist, wird durch eine Beobachtung K. A. Hofmanns und und E. Strauß (17) in den Vordergrund gerückt, indem diese in Radiobleipräparaten einen rutheniumartigen, aber von diesem in einigen chemischen Eigenschaften verschiedenen Stoff auffanden.

Die von St. Meyer und E. v. Schweidler aufgestellte Hypothese (59, Anhang), daß die in der Radiumreihe vorhandenen Elemente als homologe der bekannten Elemente mit dem Atomgewicht von ca. 200 aufwärts gedeutet werden könnten, würde für das Endprodukt *RaG* eine Verwandtschaft mit der Platingruppe voraussehen lassen.

### C. Diskussion der von den verschiedenen Forschern verwendeten Präparate. Nomenklaturen.

1. Ob M. Curies erstes Polonium reines *RaF* gewesen ist, läßt sich heute nicht mehr feststellen und erscheint mit Rücksicht auf die anfänglich gemachten rohen Angaben bezüglich der Abklingung der Wirkung (I, S. 31 und 122) zweifelhaft. Wenn aber vielleicht auch die allerersten Produkte neben *RaF* noch geringe Mengen von *RaD*, $RaE_1$ und $RaE_2$ beigemengt gehabt haben könnten, so waren zweifellos die späteren Präparate, über welche Aussagen betreffs ihrer reinen $\alpha$-Strahlung und Abklingung mit der Halbierungskonstante von 140 Tagen vorliegen, reines *RaF*.

2. F. Giesels „Polonium“ hatte $\alpha$- und $\beta$-Strahlen (2). Die Strahlung nahm anfangs rasch, später langsamer ab (19) und zwar verschwand (24) die $\beta$-Strahlung in einigen Wochen. Daraus ist zu schließen, daß ursprünglich *RaE* und *RaF* vorlagen, den Abklingungs-

konstanten entsprechend aber mit der Zeit der erstere Bestandteil verschwand, so daß sich bloß $\alpha$-strahlendes Polonium erübrigte.

In seinem „$\beta$-Polonium" (67) mit der Halbierungskonstante von 6,1 Tagen lag (entsprechend dem Abschnitte B. 2) die Summe von $RaE_1$ und $RaE_2$ vor.

3. W. Marckwalds Radiotellur-Polonium war lediglich $\alpha$-strahlend und entsprechend seinem Abklingungsgesetz ein einheitlicher Körper. Hier liegt reines $RaF$ vor.

4. K. A. Hofmanns Radioblei enthält als primären Bestandteil $RaD$. Der Gleichgewichtszustand bezüglich des Gehaltes von $RaE_2$ und $RaF$ stellt sich erst im Laufe der Zeit her, wie aus dem beobachteten Ansteigen der Aktivität frisch bereiteter Proben hervorgeht (vergl. S. 387).

Die von K. A. Hofmann vorgenommenen Fällungen geben teils reines, oder fast reines $RaF$, teils auch $RaE_1$, $RaE_2$ und $RaF$ zusammen. Bei fraktioniertem Auskristallisieren von Chlorid aus heißer wässriger Lösung bleibt $RaD + RaE_1$ in den Kristallen, $RaE_2$ und $RaF$ in der Lösung (vergl. S. 387).

5. Die Restaktivitäten enthalten einen praktisch konstanten Betrag ($HC =$ ca. 40 Jahre) von $RaD$ mit dem in wenigen Wochen $RaE_1$ und $RaE_2$ und im Verlauf von ca. 2 Jahren $RaF$ (Polonium) sich ins Gleichgewicht setzen.

Ebenso enthalten natürlich ältere Radiumprodukte, sowie die Uran-Radiummineralien, die genannten Stoffe $RaD$, $RaE_1$, $RaE_2$ und $RaF$ (Polonium).

6. Nomenklaturen. Um Mißverständnisse zu vermeiden, schlagen wir die folgende Bezeichnungsweise vor.

Die Zerfallsprodukte $RaD$, $RaE_1$ und $RaE_2$ mögen vorläufig mit diesen Symbolen weiter bezeichnet werden. Für $RaF$ empfiehlt es sich den Namen Polonium einzuführen, um bei eventueller Auffindung von weiteren Zwischenprodukten nicht (wie dies schon einmal geschehen mußte: $F$ statt $E$ (48)) einen Wechsel der Buchstabenbezeichnung durchführen zu müssen. Aus dem gleichen Grunde empfehlen wir vorläufig die Beibehaltung der Symbole $RaE_1$ und $RaE_2$.

Um Präparate nach der Art ihrer Herstellung zu charakterisieren, können hingegen die Namen Radioblei, Radiowismut, Radiotellur und Restaktivitäten verwendet werden.

Es soll als „Radioblei" ein Produkt bezeichnet werden, das chemisch mit dem Blei abgeschieden wird, also eine Substanz, welche $RaD$ als primären Bestandteil enthält, ohne Rücksicht darauf, in

welchen Beträgen die späteren Produkte darin schon vorhanden sind. Das Wort Radioblei, gleichbedeutend mit *RaD* zu verwenden, halten wir für unzweckmäßig, da dieser Name für eine nichtstrahlende Substanz leicht Anlaß zu Mißverständnissen geben kann.

In analoger Weise soll „Radiowismut" mit Wismut abgeschiedenes radioaktives Material bezeichnen, das Polonium als wesentlichen aktiven Bestandteil enthält, daneben aber auch eventuell anfänglich $RaE_1$ und $RaE_2$.

„Radiotellur" heiße das nach W. Marckwalds Verfahren abgeschiedene Polonium, wenn die Art seiner Darstellung damit charakterisiert werden soll.

„Restaktivitäten" endlich sind die unmittelbar aus Radiumemanation resp. aus den rasch zerfallenden induzierten Aktivitäten *RaA*, *RaB*, *RaC* hergestellten aktiven Produkte.

(Eingegangen 1. Dezember 1906.)

---

# Kristallwasser und Konstitutionswasser.[1])

Von **William W. Coblentz.**

## Einleitung.

Viele chemische Verbindungen enthalten sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff, und bei Anwendung von Wärme werden diese Elemente in Form von Wasser abgeschieden. Daß das Wasser nicht so fest gebunden wird wie die übrigen Bestandteile, erhellt aus dem Umstande, daß es in vielen Fällen viel leichter abgeschieden werden kann. Viele Salze geben ihr Wasser ab, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur der trockenen Luft ausgesetzt werden. Aus dem Grunde, daß viele dieser Stoffe kristallinisch sind, sagt man, das Wasser sei als Kristallwasser vorhanden. In welcher Art das Wasser in dem Kristall vorkommt, wissen wir nicht. Einige betrachten es als einen Teil des chemischen Moleküls; andere sind der Meinung, daß die Moleküle des Wassers in ihrer Gesamtheit zwischen den Molekülen vorkommen,

1) Vom Verfasser besorgter Auszug aus einer von der Carnegie Institution of Washington veröffentlichten Denkschrift, auf welche der Leser wegen weiterer Einzelheiten hiermit verwiesen wird.

welche den Kristall bilden. Es ist charakteristisch für Kristallwasser, daß es bei einer Temperatur ausgestoßen wird, die weit unterhalb der Rotglut, und oftmals gar unter 100° C liegt. Eine andere charakteristische Eigentümlichkeit der Mineralien, welche Kristallwasser enthalten, ist ihre Eigenschaft, das Wasser nach seiner Abscheidung wieder zu absorbieren. Kupfersulfat liefert ein ausgezeichnetes Beispiel: Bei Anwendung von Wärme wird der blaue Kristall zu einer bröckeligen weißen Masse, die, wenn man sie in trockner Luft stehen läßt, Wasser absorbiert und wieder ihre blaue Farbe und ihre Kristallstruktur annimmt.

Andererseits kann das Wasser, welches erst bei Rotglut oder gar bei Weißglut abgegeben wird, kaum in der gleichen Form in der Verbindung zugegen sein wie das Kristallwasser; es wird daher als Konstitutionswasser unterschieden. Man nimmt an, daß in diesem Falle das Wasser nicht als solches in dem Mineral vorkommt, sondern daß es aus der Vereinigung des Sauerstoffs und Wasserstoffs oder aus den Hydroxylgruppen entsteht, die in der Verbindung enthalten sind.

Es gibt natürlich Mineralien, welche Wasser in diesen beiden Formen enthalten. Beim Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5H_2O$, werden vier Moleküle Wasser bei 100° und das fünfte bei 200° abgegeben; das letztere ist also möglicherweise auf eine Art gebunden, die sich von der der ersteren irgendwie unterscheidet. Beim Epsomit, $MgSO_4 + 7H_2O$, werden sechs Moleküle Wasser bei 132° abgegeben, während das siebente hartnäckiger festgehalten und erst bei Erwärmung bis auf 210° abgegeben wird.

In derartigen Fällen, wie den angeführten, wo Teile des Wassers nacheinander bei verschiedenen Temperaturen abgegeben werden, ist es indessen schwierig, eine Unterscheidung zwischen Kristallwasser und Konstitutionswasser zu machen. Bei den eben genannten Mineralien hat man jedoch gefunden, daß die Hydratationswärme des letzten Moleküls Wasser von der der bei tieferer Temperatur abgegebenen Moleküle Wasser verschieden ist, ein Umstand, welcher die Auffassung stützt, nach der eine Verschiedenheit in der Bindung in diesen beiden Fällen vorliegt.

Im ganzen ist die Frage der Bindung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome in gewissen Verbindungen weit von ihrer Lösung entfernt; die Schwierigkeiten, welche ihrer Erforschung entgegenstehen, sind aber sehr groß. Die diesbezüglichen vorhandenen Daten sind praktisch gleich null.

Der Verfasser versucht selbstverständlich nicht, die chemische

Seite des Gegenstandes hier zu erörtern; auch viele Fragen, welche die physikalische Seite betreffen, müssen hier unberücksichtigt bleiben.

## Die vorliegende Untersuchung.

Der Verfasser hat in einer vorläufigen die Frage nach dem Kristallwasser behandelnden Mitteilung[1]) die infraroten Absorptionsspektren zweier Mineralien beschrieben, des Selenits, $CaSO_4 + 2H_2O$, und des Brucits, $Mg(OH)_2$, in denen die Sauerstoff- und Wasserstoffatome, wie man annimmt, in verschiedener Weise gebunden sind. Es handelte sich dabei um die Anwendung der Ergebnisse einer früheren Arbeit[2]), in welcher ausführlich nachgewiesen worden war, daß gewisse Atomgruppen charakteristische Absorptionsbanden besitzen. Wenn also der Sauerstoff und der Wasserstoff, die in die Zusammensetzung gewisser Mineralien eingehen, in der Weise verbunden sind wie in einem Molekül Wasser, so dürfen wir erwarten, daß sich die Absorptionsspektren solcher Mineralien aus den Banden des gewöhnlichen Wassers und den durch die übrigen Bestandteile hervorgerufenen Banden zusammensetzen.

Die einzige ältere Untersuchung, die diesen Gegenstand vom Standpunkt der infraroten Absorptionsspektren aus behandelt, ist die von Königsberger.[3]) Herr Königsberger untersuchte den Pleochroismus mehrerer Mineralien mit Einschluß des Selenits. Leider war seine Selenitplatte zu dick, so daß oberhalb 2,5 $\mu$ keine Energie mehr durchgelassen wurde. Herr Königsberger macht auf den Umstand aufmerksam, daß eine schmale Absorptionsbande bei 1,5 $\mu$ mit der des Wassers zusammenfällt, wonach es den Anschein haben würde, daß die Absorption des Kristallwassers im Selenit sich von der des gewöhnlichen Wassers nicht unterscheidet.

Ausgehend von der Annahme, daß es besser sein dürfte, die breiten Wasserbanden bei 3,0, 4,75 und 6 $\mu$ zur Prüfung heranzuziehen, habe ich in der erwähnten Arbeit dünne Schnitte verschiedener Mineralien untersucht und dabei, wie erwartet, gefunden, daß Mineralien, welche Kristallwasser enthalten, breite Absorptionsbanden besitzen, die mit denen des Wassers zusammenfallen. Die Wahl von Selenit, $CaSO_4 + 2H_2O$, und Brucit, $Mg(OH)_2$, als Beispiele für Kristallwasser und für Konstitutionswasser erwies sich aus zwei Gründen als glücklich. Erstens zeigte die Selenitkurve alle Absorptionsbanden des Wassers in ihrer richtigen Lage und Intensität, mit

1) Phys. Rev. 20, 252, 1905.
2) Phys. Rev. 22, 1905.
3) Königsberger, Wied. Ann. 61, 703, 1897.

Ausnahme der Bande bei 4,65 $\mu$, welche verschoben und zu tief ist wegen der Schichtdicke des in der untersuchten Platte enthaltenen Wassers. Der Umstand, daß diese Bande verschoben ist, ließ mich vermuten, daß sie zusammengesetzter Natur sein dürfte, und aus dem Umstande, daß sie in dem Gebiete liegt, wo das *NCS*-Radikal und gewisse Schwefelverbindungen eine starke Absorptionsbande besitzen, schloß ich weiter, daß sie vielleicht von dem $SO_4$-Radikal herrührte, eine Annahme, die ich seither in unerwarteter Weise bestätigt gefunden habe. Zweitens enthielt Brucit zwar die Wasserbanden nicht, ein Zeichen für die Verschiedenheit von Konstitutionswasser und Kristallwasser, doch zeigte sich ein Widerspruch mit dem Ergebnis meiner früheren Arbeit[1]), in der ich gezeigt hatte, daß das *OH*-Radikal in den Alkoholen eine Bande bei 3 $\mu$ besitzt. Aus der Kurve für Brucit wurde der Schluß gezogen, daß das *OH*-Radikal inaktiv ist. Ich habe seither die chemische Seite der Frage gründlicher studiert. Darnach scheint es, daß kein ausgesprochener Unterschied in der Aktivität des *OH*-Radikals in dem untersuchten Hydroxyd besteht[2]), und daß daher die Brucitkurve eine Bande bei 3,0 $\mu$ haben müßte, an Stelle der nach 2,5 $\mu$ verschobenen. Mit anderen Worten: die vorliegende Untersuchung, welche zum Teil die Folge der genannten Unstimmigkeiten ist, hat uns in ganz unerwartetem Maße eine Fülle neuer Beweise dafür geliefert, daß gewisse Atomgruppen bestimmte Absorptionsbanden besitzen, und das bedeutet tatsächlich, daß diese Atomgruppen oder Ionen in die verschiedenen Verbindungen in ähnlicher Weise eingehen.

Fassen wir alles zusammen, so ist in der vorliegenden Untersuchung das Merkmal für die Unterscheidung des Kristallwassers vom Konstitutionswasser das Vorkommen von Banden bei 1,5, 2, 3, 4,75 und 6 $\mu$, also an den Orten der Absorptionsbanden des Wassers. Wenn keine sonstigen Absorptionsbanden in der Nachbarschaft vorhanden sind, so muß die Intensität dieser Banden einigermaßen der der Wasserbanden ähnlich sein, es müssen also die Banden bei 1,5, 2 und 4,75 $\mu$ schwach, die Banden bei 3 und 6 $\mu$ hingegen sehr kräftig sein.

---

1) Wm. W. Coblentz, Investigations of Infra-red Spectra, Washington, 1905; Phys. Rev. 22, 1905.

2) Vom chemischen Standpunkt ist allerdings das *OH* in Alkohol und in $H_2SO_4$ aktiver als das *OH* in Brucit, $Mg(OH)_2$; es kann nämlich in ersterem Falle durch ein Metall ersetzt werden (stärker saurer Charakter), in letzterem Falle nicht (stärker basischer Charakter).

Eine Hydroxylgruppe wird ebenfalls eine Absorptionsbande bei 3 $\mu$ hervorrufen. Silikate können eine schmale Bande besitzen, die von 2,9 bis 3,1 $\mu$ wandert; sie ist indessen schwach, und es besteht daher keine Gefahr, sie mit der kräftigen Wasserbande in derselben Gegend zu verwechseln.

## Pleochroismus.

Die vorliegende Arbeit enthält die Untersuchung von Mineralien, die nicht isotrop sind, und es tritt daher die Frage auf, ob es besser sein würde, sie in natürlichem oder in polarisiertem Lichte zu untersuchen. Im ersteren Falle erhalten wir alle Absorptionsbanden, ohne Rücksicht auf die Durchstrahlungsrichtung, aber ihre beobachteten Intensitäten werden nicht notwendig real sein. Im letzteren Falle, wo die Intensität der durchgelassenen Energie abhängig ist von der Schwingungsrichtung der polarisierten Strahlen in bezug auf die Kristallachsen (Pleochroismus), werden die beobachteten Intensitäten real sein, die Anzahl und Lage der Absorptionsbanden wird von der Beobachtungsrichtung abhängen, aber die Genauigkeit wird, je weiter wir nach dem ultravioletten Gebiet vordringen, wegen des Verlustes bei der Polarisation der Energiequelle geringer.

Ich beabsichtige keineswegs, durch diese Feststellungen den Eindruck hervorzurufen, als ob der Pleochroismus etwa keine Beachtung verdiene. Die Arbeiten von Merritt[1]) und von Königsberger[2]) sind besonders wertvoll durch den Beweis dafür, daß die Absorption von der Schwingungsrichtung der einfallenden Energie abhängig ist. Das sichtbare Spektrum ist so schmal, daß es schwierig ist, die Absorptionsbanden zu trennen, während andererseits das Infrarot ein weites und fast unerforschtes Gebiet ist, und gerade hier darf man erwarten, breite Absorptionsbanden, wie sie im sichtbaren Spektrum auftreten, auflösen zu können. Die Kurven, welche von Merritt und von Königsberger gefunden worden sind, zeigen dies, und zwar besonders die Kurven für Calcit, welche für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl vollkommen unabhängig voneinander sind. Nichtsdestoweniger gelangte ich im Hinblick auf die frühere Arbeit zu der Ansicht, daß bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse über die Absorption ein größerer Fortschritt durch eine einfache Aufzeichnung der Spektren einer großen Anzahl von Mineralien für die von ihnen durchgelassene Energie im natürlichen Schwingungszustande zu erzielen

1) Merritt, Phys. Rev. 2, 424, 1894.
2) Königsberger, Wied. Ann. 61, 687, 1897.

sein dürfte. Die Ergebnisse sind denn auch überaus befriedigend gewesen. Würden wir uns mit der Untersuchung einiger weniger leicht erhältlicher Kristalle von großen Dimensionen — wie Colemanit oder Apophyllit — zufrieden gegeben haben, so würden des Pleochroismus wegen die Ergebnisse ganz andere geworden sein.

Die Absorptionsmaxima des Wassers sind ihrer Lage nach bei den untersuchten amorphen und kristallinischen Mineralien konstant, ein Umstand, der darauf hindeuten dürfte, daß in diesem Falle die Durchlässigkeit durch die Schwingungsrichtung nicht beeinflußt wird.

Wie sehr es wünschenswert ist, viele Mineralien zu untersuchen, das zeigen die beigegebenen Kurven, aus denen ersichtlich wird, daß oftmals in einem Spektralgebiet die Wasserbanden durch eine Zunahme in der Gesamtabsorption oder durch eine benachbarte Absorptionsbande verschleiert werden, während die Wasserbanden in einem anderen Spektralgebiet wieder sehr deutlich hervortreten.

## Apparatur und Methoden.

Bei den vorliegenden Untersuchungen gelangten ein Spiegelspektrometer, ein Steinsalzprisma und ein Nichols'sches Radiometer zur Verwendung. Abgesehen von gewissen Verbesserungen habe ich die Einzelheiten der Aufstellung und der Justierung der verschiedenen Teile schon an anderer Stelle beschrieben.[1]) Es wird daher genügen, wenn ich jetzt hinzufüge, daß die Spektrometerspiegel einen Durchmesser von 10 cm und eine Brennweite von 50 cm besaßen, und daß das Steinsalzprisma ein außergewöhnlich schönes Exemplar mit einem brechenden Winkel von $59^0 59' 36''$ und Seitenflächen von $9 \times 9$ cm war. Die Spektrometerspalte waren 0,3 mm, oder ungefähr 2 Bogenminuten, weit. Die Zeit, welche das Radiometer zur Erreichung der Maximalablenkung brauchte, betrug etwa 20 Sekunden. Um die verschiedenen Teile des Spektrums auf den Radiometerspalt zu projizieren, benutzte ich die Wadsworthsche Methode mit Spiegel und Prisma[2]) und drehte den Prismentisch. Obschon man dabei den Fehler der Spektrometereinstellungen verdoppelt, so war doch bei dieser Arbeit diese Methode die zweckmäßigste. Als Energiequelle verwandte ich den Heizkörper einer Nernstlampe für 110 Volt im Stromkreise einer Akkumulatorenbatterie von 80 Volt. Diese Strahlungsquelle liefert eine ganz gleichmäßige Energieverteilung, die sich mit der des Auerstrumpfes.

1) Phys. Rev. **16** und **17**, 1903. — Investigations of Infra-red Spectra, Washington, 1905.

2) Wadsworth, Phil. Mag. (5) **38**, 346, 1894.

wie sie von Herrn Rubens gefunden worden ist, vergleichen läßt. Die Platten wurden in der üblichen Weise auf einem hölzernen Träger montiert, der in vertikaler Richtung zwischen der Energiequelle und dem Kollimatorspalt bewegt werden konnte.

Zum Schutze des Prismas gegen Feuchtigkeit stellte ich über ihm eine kleine Kristallisierschale mit $P_2O_5$ auf; wenn das Prisma außer Gebrauch war, so wurde über das Prisma und die Trockensubstanz eine große Kristallisierschale gestülpt. Der Rand dieser großen Schale war auf den Prismentisch aufgeschliffen und verhinderte so das Eindringen von Feuchtigkeit.

### Herstellung der Mineralschliffe.

Wo es irgend angängig war, wurden die Kristalle parallel zu einer Bruchfläche gespalten, da viele Kristalle beim Schleifen leicht zerbrechen. Die übrigen Mineralien wurden in der gewöhnlichen Weise dünn geschliffen. Zu diesem Zwecke wurden sie mit Pech auf Glasplatten aufgeklebt; da das Pech einen niedrigen Schmelzpunkt hat, so wurde dabei eine Trübung durch das Kristallwasser vermieden, welches einige Mineralien bei tiefer Temperatur absondern. Die Schliffe wurden in Chloroform gereinigt und auf Rahmen aus schwerem Karton befestigt, die rechteckige Ausschnitte von ungefähr $4 \times 10$ mm hatten. Daß die Kristalle durch das Schleifen und durch den Zement nicht angegriffen wurden, wurde in einer Reihe von Fällen erwiesen, in denen auch Spaltschnitte nach der Bruchfläche vom gleichen Mineral untersucht wurden. Die Schliffe waren vollständig frei, mit Ausnahme der Enden, die auf dem Karton ruhten; dieser wurde dann an dem Halter befestigt, der in senkrechter Richtung vor dem Spektrometerspalt auf- und abbewegt werden konnte.

### Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Der Hauptzweck bei dieser Untersuchung war, weitere Aufschlüsse über die Molekularstruktur solcher Mineralien zu erlangen, die Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. In dieser Absicht wurden Mineralien gewählt, welche diese beiden Bestandteile enthalten. Durch frühere Arbeiten des Verfassers und anderer Forscher ist der Nachweis dafür erbracht worden, daß gewisse Radikale charakteristische Absorptionsbanden besitzen. Man wird daher naturgemäß erwarten, bei anorganischen Verbindungen, wo wichtigere Radikale zu finden sind, auch ähnlichen Beziehungen zu begegnen. Die Liste der zu untersuchenden

Verbindungen wurde daher auch auf eine Reihe von Mineralien ausgedehnt, welche die Radikale $CO_2$, $PO_4$, $SO_4$ und $OH$ enthalten.

Beim Studium der Kohlenstoffverbindungen in der organischen Chemie hat man die Konstitution der Verbindungen festgestellt durch Einführung organischer Radikale an Stelle gewisser Bestandteile, durch Herstellung einer Reihe von Abkömmlingen, durch Bestimmung der Dampfdichte, oder durch Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften in gelöstem Zustande. Die Mineralogie ist im wesentlichen die Chemie der Siliciumverbindungen. Auf sie hat man bislang noch keine der obengenannten Methoden anzuwenden vermocht. Man hat daher die Konstitution vieler Mineralien aus Analogien mit anderen besser bekannten Verbindungen abgeleitet. Es kann daher nicht überraschen, wenn man bei einer Untersuchung wie der vorliegenden Ausnahmen von den Regeln findet, die man für die Einteilung dieser Mineralien aufzustellen versucht hat.

Die Kurven für die Durchlässigkeit sind ohne Korrektion für die Reflektion an der Oberfläche mitgeteilt. In den meisten Fällen ist die Korrektion zu vernachlässigen, wie man aus den Kurven für die Reflektion ersehen kann. In einem Falle, nämlich beim Antimonspießglanz, $Sb_2S_3$, ist eine solche Korrektion beachtenswert. Die Durchlässigkeit zeigt hier einen gleichmäßigen Wert von ungefähr 45 Proz. Verfasser hielt diese Substanz für sehr durchlässig, bis er zu seiner großen Überraschung ein gleichmäßiges Reflektionsvermögen von ungefähr 40 Proz. beobachtete, was darauf hindeutete, daß nach Anbringung der Korrektion für die Reflektion dieses Mineral (in der untersuchten Schichtdicke) praktisch vollkommen durchlässig ist.

## Absorptionsspektren verschiedener Mineralien.

### Erste Gruppe.

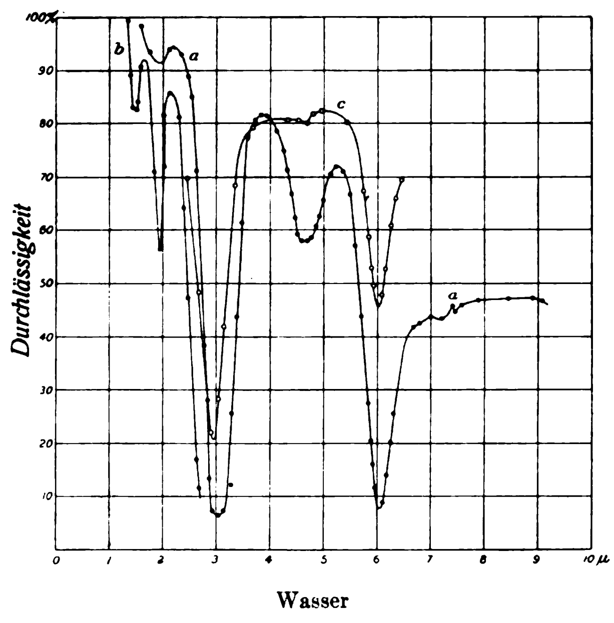
### Kristallwasserhaltige Mineralien.

Unter dieser Überschrift finden sich von den untersuchten Mineralien alle die zusammengestellt, welche nach der allgemeinen Annahme Kristallwasser enthalten. Da wird es denn zuallererst erforderlich sein, das Absorptionsspektrum des Wassers zu betrachten. Dieses ist von Julius[1]), Paschen[2]), Aschkinaß[3]) und anderen Forschern

1) Julius, Verh. Kgl. Akad. Amsterdam, I, Nr. 1, 1892.
2) Paschen, Wied. Ann. **53**, 334, 1894.
3) Aschkinaß, Wied. Ann. **55**, 406, 1895.

untersucht worden. Alle Beobachter setzen übereinstimmend breite Absorptionsbanden ungefähr bei den Wellenlängen 1,5, 3, 4,75 und 6 $\mu$ an.

Alle Beobachter haben gefunden, daß Wasser für infrarote Strahlung außerordentlich undurchlässig ist, so daß die Schichtdicke auf einige wenige Tausendstel Millimeter reduziert werden muß, damit man das Absorptionsspektrum überhaupt untersuchen kann. In Fig. 1 sind die Absorptionskurven des Wassers (*a* und *b*) nach den Beobachtungen

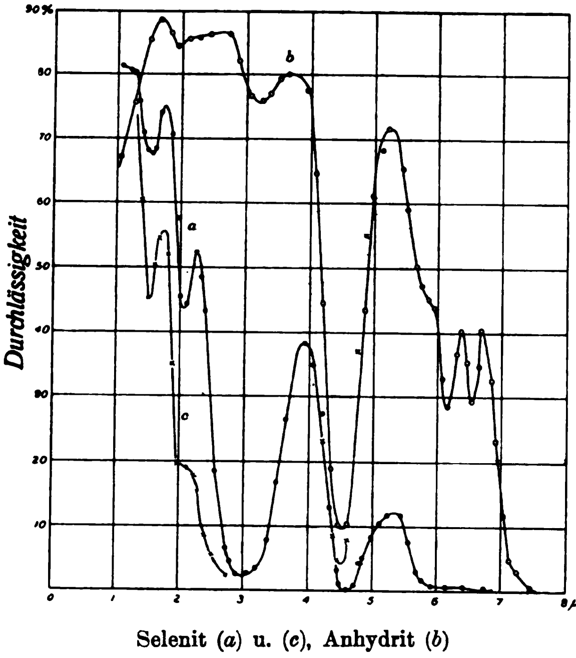



Wasser

Fig. 1.

von Aschkinaß wiedergegeben. Die von ihm für die Maxima angegebenen Werte sind ein klein wenig größer als die von anderen Beobachtern gefundenen, doch rührt dies einfach von einem Fehler in seiner Eichung her. Die Kurven für die verschiedenen Schichtdicken ($a = 0{,}05$ mm; $b = 0{,}01$ mm) zeigen sehr deutlich, was wir im Falle eines Minerals zu erwarten haben, das mehrere Moleküle Kristallwasser enthält. Bei einer sehr viel dünneren Schicht (Kurve $c = 0{,}001$ mm), welche Verfasser untersucht hat [1]), verschwand die Absorptionsbande bei 4,75 $\mu$ vollständig.

1) Phys. Rev. **20**, 257, 1905.




Selenit ($a$) u. ($c$), Anhydrit ($b$)

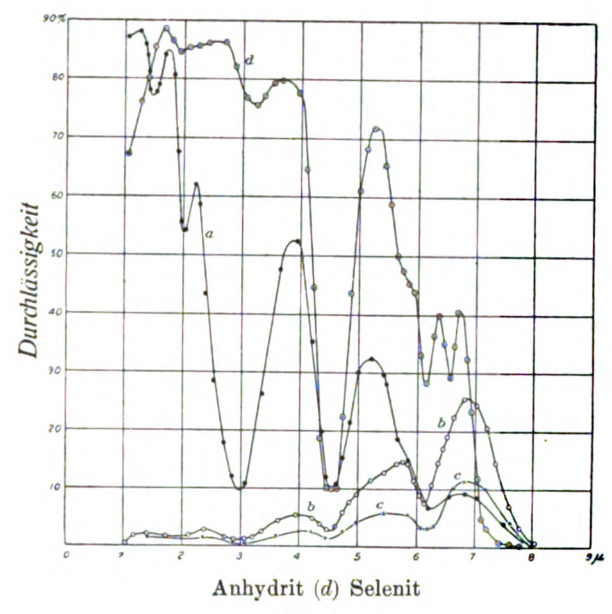
Fig. 2.

Selenit, $CaSO_4 + 2H_2O$ und Anhydrit, $CaSO_4$.

(Figur 2 und 3. Selenit, monoklin. Bruch $\parallel b$, Schichtdicke $t = 0{,}648$ mm. Anhydrit, orthorhombisches Spaltstück $\parallel c$, $t = 0{,}656$ mm, aus Staßfurt.)

Von allen untersuchten kristallwasserhaltigen Mineralien zeigen diese beiden am deutlichsten den Einfluß der Anwesenheit von $H_2O$. Es wäre höchst wünschenswert gewesen, mehr Mineralien zu beschaffen, die im wasserhaltigen und im wasserfreien Zustande vorkommen; es waren aber keine zu bekommen. Die künstlich entwässerten Mineralien, wie Kupfersulfat, waren nach der Austreibung alles Wassers für eine Untersuchung zu undurchsichtig. Die einzige Ausnahme bildet Selenit, dessen verschiedene Kurven wir nun betrachten wollen. Wir müssen zuerst die Kurve für Anhydrit, Figur 2, $b$, beachten. An ihr werden wir beobachten, daß schmale Banden bei 1,9, 3,2, 5,7, 6,15 und 6,55 $\mu$ auftreten, sowie eine mächtige Bande bei 4,55 $\mu$, die, wie später gezeigt werden wird, von dem $SO_4$-Ion herrührt.

Wenden wir uns nun zu der Kurve für Selenit, Figur 2, $a$, so werden wir bemerken, daß Selenit bei der gleichen Schichtdicke von 0,65 mm weniger durchlässig ist, und daß die Kurve in ihrem allge-



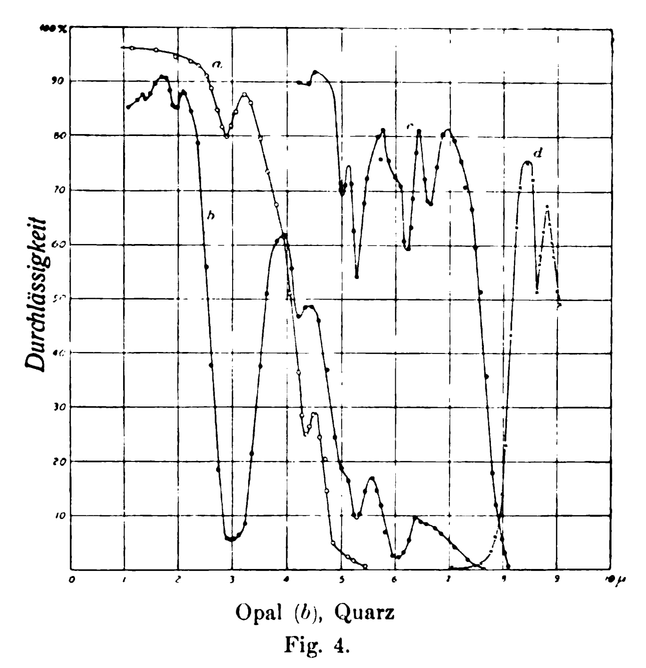

Anhydrit (*d*) Selenit

Fig. 3.

meinen Verlaufe der Kurve für Wasser ähnlich ist. Ihre sämtlichen Absorptionsbanden fallen mit Wasserbanden zusammen, mit Ausnahme der Bande bei 4,75 μ, wie sich bei der Untersuchung des Anhydrits ergab. Die Bande bei 3 μ erscheint durch die Gegenwart der Anhydritbande bei 3,2 μ verbreitert. Die Kurve für die Schichtdicke, Figur 2, *c*, ist der genannten Arbeit von Königsberger entnommen.

Figur 3 zeigt den Einfluß der Entwässerung des Selenits. Diese ließ sich nur mit Schwierigkeiten bewerkstelligen, weil sich die Platte warf und zusammenzog und es dadurch notwendig machte, das Prüfstück für jede einzelne Erwärmung von dem Rahmen zu lösen. Es erwies sich als notwendig, das Prüfstück zwischen zwei Metallplatten einzuklemmen, um zu verhindern, daß es sich verzog und zerbrach. Die Kurve *a* bezieht sich auf das klare Stück mit einer Dicke von 0,204 mm. Kurve *b* zeigt die Durchlässigkeit nach teilweiser Entwässerung. Diese Kurve bietet großes Interesse, weil sie die Beständigkeit der Bande bei 4,55 μ zeigt. Jenseits 6 μ nimmt die Durchlässigkeit zu und bei 6,9 μ wird sie 1,5mal so groß wie für Selenit. Ich feuchtete nun den entwässerten Schliff, der eine undurchsichtige weiße Masse bildet, mit Wasser an und ließ ihn über Nacht stehen und trocknen und sich absetzen, gerade wie man es beim Stuck macht.

Das Ergebnis wird aus der Kurve *c* ersichtlich. Hier ist die Durchlässigkeit fast bis auf den ursprünglich an dem durchsichtigen Kristall gefundenen Wert gesunken. Man sieht natürlich ein, daß die große Undurchlässigkeit des entwässerten Schliffes bis zu 5 $\mu$ von der Inhomogenität herrührt, die durch das Austreiben des Wassers herbeigeführt wird und die die wohlbekannte Eigenschaft besitzt, die kurzwellige Strahlung zu zerstreuen. Bei 7 $\mu$ ist die Zunahme der Absorption infolge der Anwesenheit des Wassers über jeden Zweifel erhaben.




Opal (*b*), Quarz

Fig. 4.

Quarz, $SiO_2 = SiO_2$, und Opal, $SiO_2 + xH_2O$.

(Figur 4. Quarz nach der Achse geschnitten. $t = 1{,}30$ mm. Opal, massiv, durchscheinend. $t = 0{,}12$ mm.)

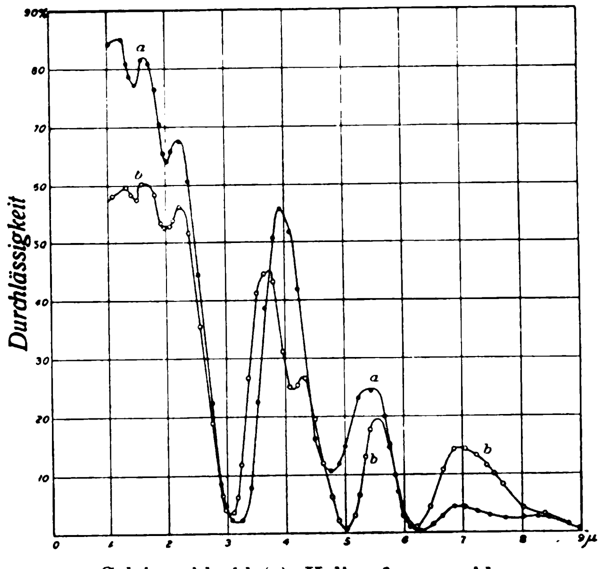
Das untersuchte Prüfstück aus Quarz war für polariskopische Arbeiten hergestellt worden und war vollkommen klar. Die zugehörige Durchlässigkeitskurve, Figur 4, *a*, zeigt schmale Banden bei 2,9 $\mu$ und 4,35 $\mu$. Die Kurve *c*, welche eine Reihe von Banden bei 5,02, 5,3, 6, 6,26 und 6,65 $\mu$ aufweist, stammt von Nichols[1]), der einen Schliff von 0,018 mm Dicke benutzt hat.

1) Nichols, Phys. Rev. 4, 297, 1896.

Königsberger[1]) untersuchte Rauchquarz und fand Banden bei 3,05 und 4,05 $\mu$. Merritt[2]) fand bei Verwendung polarisierten Lichtes für den außerordentlichen Strahl Banden bei 3 und bei 3,6 $\mu$, und für den ordentlichen Strahl bei 2,9, 3,75 und 4,1 $\mu$. Beim Amethyst, der violetter Quarz ist, und dessen Färbung man Mangan zugeschrieben hat, fand Königsberger eine Absorptionsbande bei 3,1 $\mu$. Im allgemeinen verlegen die verschiedenen Beobachter übereinstimmend eine Bande in die Nähe von 3 $\mu$, die bei der Betrachtung des Kristallwassers nicht stört.

Opal ist Quarz, der veränderliche Mengen Wasser, von 5 bis zu 30 v. H., enthält. Er zeigt keine Spur von Kristallbildung. Er wird auch nicht als feste Lösung angesehen, denn das in ihm enthaltene Wasser ist keine Funktion des Dampfdrucks. Die Durchlässigkeitskurve des Opals hat den allgemeinen Charakter der Kurve für Wasser und enthält die Wasserbanden bei 1,5, 2, 3 und 6 $\mu$, sowie die Siliciumbanden bei 4,2 und 5 $\mu$. Die Banden bei 3 und bei 6 $\mu$ setzen sich aus den in diesen Gebieten auftretenden Banden des Wassers und des Siliciums zusammen.

1) Königsberger, Wied. Ann. **61**, 687, 1897.
2) Merritt, Wied. Ann. **55**, 49, 1895.




Calciumchlorid (*a*), Kaliumferrocyanid

Fig. 5.

Calciumchlorid, $CaCl_2 + 6 H_2 O$.

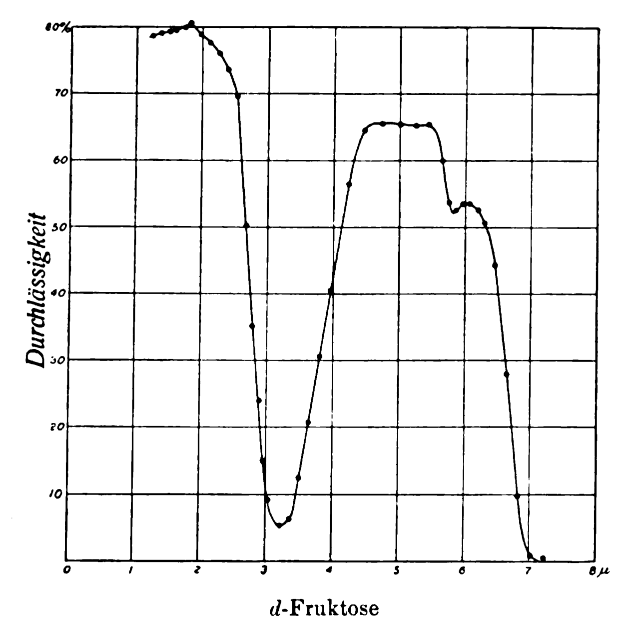
(Figur 5, *a*. Zwischen Steinsalz geschmolzene Schicht. $t = 0,1$ mm.)

Diese Verbindung kommt in großen hexagonalen Kristallen vor. Ein Stück wurde zwischen zwei Steinsalzplatten geschmolzen und über $P_2 O_5$ stehen gelassen, bis die Ränder infolge der Wasserentziehung weiß wurden. Inzwischen kristallisierte die Substanz von neuem. Bei der Untersuchung zeigte sie dann die Wasserbanden in ihrer gewöhnlichen Lage und Intensität, mit der Ausnahme, daß die Bande bei 3 $\mu$ nach 3,2 $\mu$ verschoben war.

Kaliumferrocyanid, $K_4 Fe(CN)_6 + 3 H_2 O$.

(Figur 5, *b*. Gespalten ‖ *c*, durchscheinend. $t = 0,3$ mm.)

Aus diesem Mineral wird das Wasser so leicht ausgetrieben, daß der Heizkörper der Nernstlampe mit 70 Volt betrieben werden mußte. Die Durchlässigkeitskurven zeigen die Wasserbanden bei 1,5, 2 und 3 $\mu$, während die beiden nächsten Banden nach 5 bezw. 6,2 $\mu$ verschoben erscheinen.




*d*-Fruktose

Fig. 6.

*d*-Fruktose, $C_6 H_{12} O_6$.

(Figur 6. $t = 0,1$ mm.)

Die Zuckerarten sind komplizierte Kohlenwasserstoffe, deren Kon-

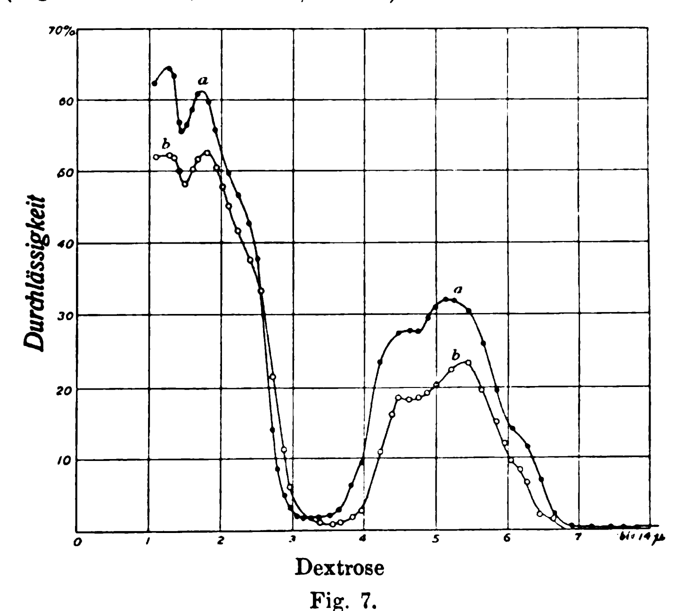
stitution nicht gut bekannt ist. Sie sind reich an Hydroxylgruppen, ähnlich wie die Alkohole, und man darf daher erwarten, eine Bande bei 3 $\mu$ zu finden. Man wird auch eine Bande bei 3,43 $\mu$ erwarten wegen der $CH_2$- und $CH_3$-Gruppen, so daß die Kurve im ganzen bei 3 $\mu$ kompliziert werden wird. In den kristallwasserhaltigen Verbindungen müßten die Wasserbanden bei 1,5, 2 und 4,5 $\mu$ auftreten. Das Gebiet zwischen 4 und 6 $\mu$ müßte große Durchlässigkeit besitzen, wenn anders die früheren Ergebnisse hier Gültigkeit haben. Es ist eine Eigentümlichkeit der Zuckerarten, sich bei Erwärmung bis über den Schmelzpunkt zu zersetzen und Wasser abzugeben.

Die Konstitutionsformel für *d*-Fruktose wird als

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$$

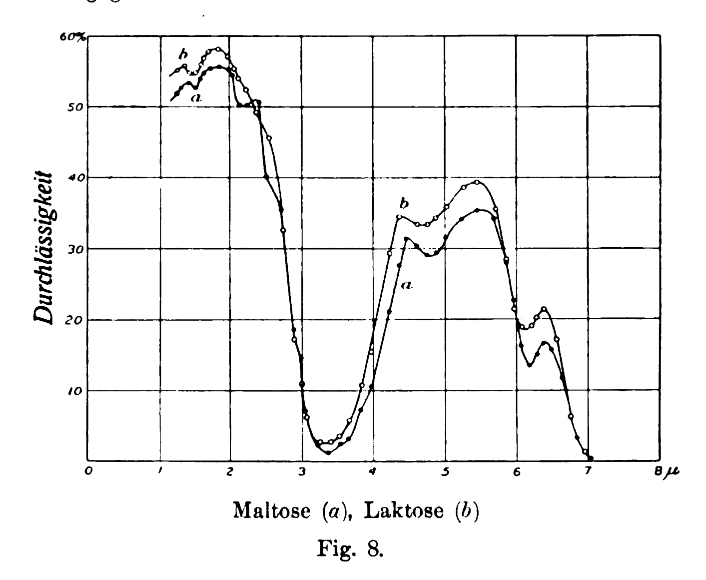
geschrieben. Die Kurve (Fig. 6) zeigte **keine Absorption** in der Gegend der Wasserbanden. Es ist eine breite Bande bei 3,25 $\mu$ und eine schmale bei 5,85 $\mu$ vorhanden, während oberhalb 7 $\mu$ vollkommene Undurchlässigkeit herrscht. Die Fruktose gehört zu der Gruppe der wasserfreien Verbindungen. Sie ist aber hier betrachtet worden, um den großen Gegensatz zwischen ihr und anderen kristallwasserhaltigen Zuckerarten zu zeigen.

*d*-Glukose (Dextrose), $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.
(Figur 7. $t = 0{,}14$ und 0,18 mm.)




Dextrose
Fig. 7.

Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daß sie ein Molekül Kristallwasser enthält. Das Gebiet zwischen 3 und 4 $\mu$ ist sehr kompliziert und unbestimmt, aber die Wasserbanden treten bei 1,5, 4,75 und 6 $\mu$ auf, die letztgenannte Bande ist aber ganz undeutlich. Eine Probe wurde vier Stunden lang auf $110^0$ erhitzt, und es wurde angenommen, daß sie durch dieses Verfahren wasserfrei gemacht worden war. Sie blieb dann mehrere Tage lang über $P_2O_5$ stehen, und während dieser Zeit hatten sich mehrere Kristalle in der glasartigen Masse gebildet. Diese wurden zwischen Steinsalzplatten geschmolzen. Kurve *b* zeigt indessen, daß die Wasserbanden noch bestehen bleiben, und auf Grund des Umstandes, daß die amorphe Masse nicht vollkommen von den Kristallen entfernt werden konnte, ist es durchaus wahrscheinlich, daß noch etwas von dem wasserhaltigen Material zugegen war.



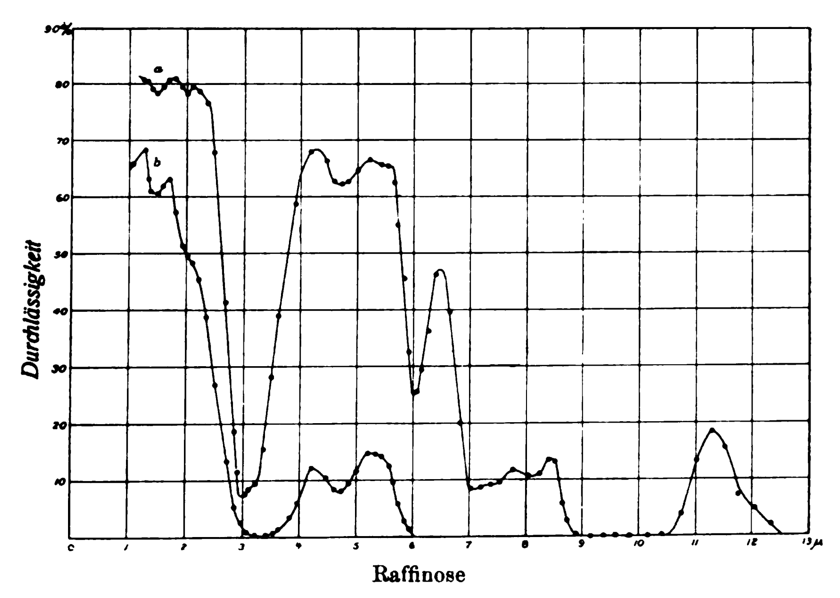

Maltose (*a*), Laktose (*b*)

Fig. 8.

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ und Laktose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. (Figur 8.)

Diese beiden Verbindungen wurden zwischen Steinsalzplatten geschmolzen, über $P_2O_5$ getrocknet, und die Kanten mit Kohtinskyschem Kitt verschlossen. Die Schichtdicke betrug ungefähr 0,1 mm, und im Falle der Laktose war die Farbe ein wenig infolge der Zersetzung verändert. Die Wasserbanden waren vorhanden, wie sie auch sonst beobachtet worden sind. Das Gebiet von 3 bis 4 $\mu$ ist kom-

pliziert mit einem Maximum bei 3,4 $\mu$. Die Wasserbanden bei 1,5 und 4,75 $\mu$ sind ganz hervorstechend.




Raffinose

Fig. 9.

Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$.

(Figur 9. Amorpher fester Körper, zwischen Steinsalzplatten geschmolzen. $t = 0{,}2$ und 0,05 mm.)

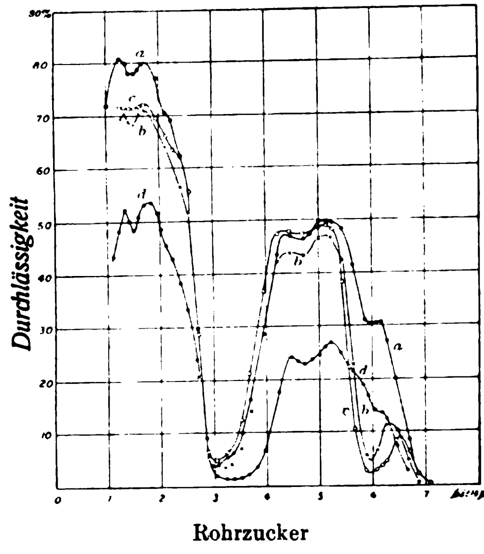
Dieser Zucker schmilzt sehr leicht und bildet vollkommen durchsichtige feste Schichten. Die Durchlässigkeitskurve zeigt sämtliche Wasserbanden, nämlich 1,5, 2, 3, 4,75 und 6,05 $\mu$. Die Bande bei 3 $\mu$ ist deutlich in die zweite Komponente aufgelöst, die in der Gegend von 3,3 $\mu$ liegt. Das durchlässige Gebiet bei 11 $\mu$ ist das gerade Gegenteil zu den Alkoholen, die bei 11,3 $\mu$ eine Absorptionsbande haben.

Rohrzucker, $C_{22}H_{22}O_{11}$.

(Figur 10 und 11. Zwischen Steinsalz geschmolzen. $t = 0{,}1$ mm, 0,2 mm, 2 mm und 1,7 mm.)

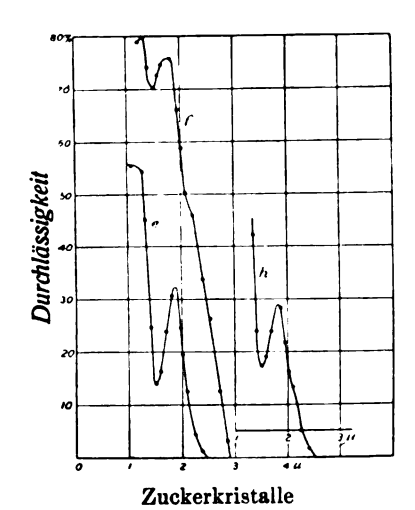
In Figur 10 ist eine Reihe von Kurven für verschiedene Proben von Rohrzucker wiedergegeben. Es wird angenommen, daß Rohrzucker kein Kristallwasser enthält. Er bildet eine der auffälligsten Ausnahmen von der Regel, sofern er wirklich wasserfrei ist. Die Kurve *a* stellt die Durchlässigkeit für Gerstenzucker dar. Mit diesem Namen be-

zeichnet man den Rohrzucker, nachdem er geschmolzen ist; er wird dann zu einer amorphen Masse. Die Kurve $b$ bezieht sich auf eine




Rohrzucker

Fig. 10.




Zuckerkristalle

Schichtdicke $e = 2$ mm

$h = 1{,}7$ mm

Fig. 11.

andere teilweise entwässerte und zersetzte Probe, wie sie als Karamel bezeichnet wird. Sie war hellbraun. Kurve *c* gilt für einen dunkelbraunen Karamel, der durch Austreiben von etwa 15 v. H. des Wassers erhalten wurde. Bei dieser Probe wird man bemerken, daß die Wasserbanden bei 1,5 und 4,75 $\mu$ fast gänzlich verschwunden sind, wie das bei der Entwässerung der Fall sein muß. Kurve *d* zeigt die Durchlässigkeit für eine Schichtdicke $t = 0{,}2$ mm von chemisch reinem Zucker. Dieser war eine amorphe feste Masse, die zwischen zwei Steinsalzplatten geschmolzen worden war. Er war ursprünglich aus Alkohol kristallisiert und daher wasserfrei. Die amorphe Schicht war farblos, ein Zeichen dafür, daß beim Schmelzen keine Zersetzung stattgefunden hatte. Trotzdem waren die Wasserbanden bei 1,5, 2 und 4,75 $\mu$ vorhanden. Die Kurve *f* in Figur 11 gilt für eine amorphe Schicht aus Rübenzucker. Sie zeigt gleichfalls die Bande bei 1,5 $\mu$. Die Kurven *e* und *h* beziehen sich auf zwei große klare Kristalle von Kandiszucker, deren Schichtdicke 2 bezw. 1,7 mm betrug. Hier ist die Bande bei 1,5 $\mu$ ungewöhnlich stark ausgeprägt, was darauf hinweist, daß beim Schmelzen der anderen Schichten keine Zersetzung stattgefunden hatte. Eine Analyse, welche Herr Dr. J. C. Blake ausführte, zeigte, daß der Kandiszucker 99,81 v. H. reinen Zucker enthielt, während der Wassergehalt ungefähr 0,05 v. H. betrug. Nun hat man noch nie zuvor vermutet, daß Rohrzucker Kristallwasser enthalte, und diese hier auftretende Unstimmigkeit mit den Ergebnissen der Chemiker, die auf das Studium der Zuckerarten im allgemeinen ein ganzes Leben verwandt haben, diese Unstimmigkeit muß mit Vorsicht betrachtet werden. Ein Vergleich mit den Absorptionsspektren von Laktose, Maltose und Dextrose (Fig. 7 und 8) scheint auf die Anwesenheit eines Moleküls Kristallwasser hinzuweisen. Es kann für diese Ausnahme andere Erklärungsweisen geben. Es ist schon bemerkt worden, daß die Zuckerarten reich an *OH*-Gruppen sind, wodurch eine Verschleierung des Sachverhalts bei 3 $\mu$ eintreten kann, so daß ein Schluß auf den Einfluß des Wassers auf die schmalen Banden bei 1,5 und 4,75 $\mu$ gegründet werden muß. Bei der Untersuchung über Mannit, $C_6H_8(OH)_6$ in der vorliegenden Arbeit und über Myricylalkohol, $C_{30}H_{61}\ OH$, wie über Glyzerin und über Phenole in meiner früheren Arbeit[1]), habe ich keine Andeutung der Absorptionsbanden bei 1,5, 4,75 und 6 $\mu$ gefunden; ihr Auftreten im Spektrum des Rohrzuckers kann also kaum auf die

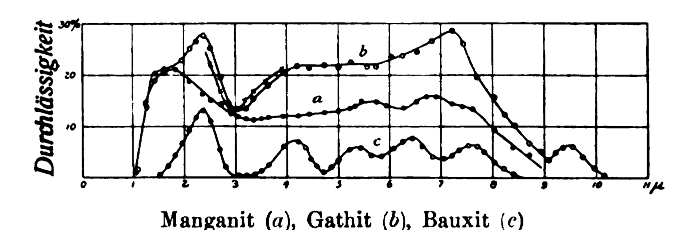
1) Investigations of Infra-red Spectra. Washington, 1905. — Phys. Rev. 22, 1905.

*OH*-Gruppe zurückgeführt werden. Nach den von Herrn Puccianti[1]) mitgeteilten Kurven zeigen die Alkohole Einsenkungen bei 1,5 $\mu$, diese sind aber nicht sehr scharf, obgleich Herr Puccianti eine große Dispersion und eine dickere Schicht benutzte. Im großen und ganzen ist die Frage noch unerledigt; die nach der Methode der Absorptionsspektren gewonnenen Ergebnisse deuten auf das Vorhandensein eines Moleküls Kristallwasser im Rohrzucker, der nach der bisherigen Anschauungsweise ausschließlich Konstitutionswasser enthalten sollte.

## Zweite Gruppe.

### Konstitutionswasserhaltige Mineralien.

Der erste Teil dieser Gruppe enthält Mineralien, in denen der Sauerstoff und der Wasserstoff in Gestalt des einwertigen Hydroxylradikals, *OH*, vorhanden sind, und die als Hydroxyde bekannt sind. Die Hydroxyde geben bei der Erwärmung gleichfalls Wasser ab, es ist jedoch für sie charakteristisch, daß sie stark erhitzt werden müssen, ehe sie zersetzt werden. Auf Grund früherer schon erwähnter Untersuchungen werden wir bei den Hydroxyden eine Absorptionsbande bei 3 $\mu$ erwarten.




Manganit (*a*), Gathit (*b*), Bauxit (*c*)

Fig. 12.

Manganit, $MnO(OH)$.

(Figur 12, *a*. Orthorhombisch, Schliff ‖ *m*. Undurchsichtig. $t = 0{,}08$ mm.)

Wie aus Kurve *a* in Figur 12 zu ersehen ist, hat Manganit im ganzen Spektralgebiet bis zu 9 $\mu$ keine scharfen Banden. Eine schwache Andeutung einer Bande findet sich bei 3 $\mu$, eine weitere bei 6,2 $\mu$.

Gathit, $FeO(OH)$.

(Figur 12, *b*. Schliff ‖ *b*. $t = 0{,}15$ mm.)

---

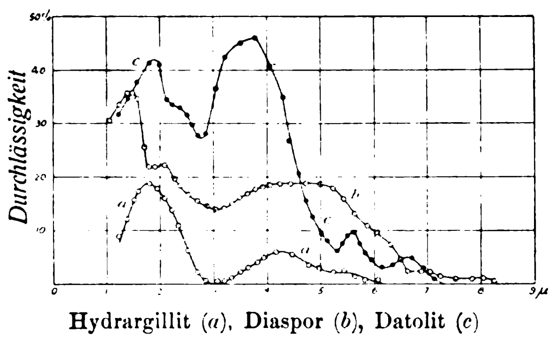
1) Puccianti, Cim. **11**, 241, 1900.

Dieses Mineral erscheint undurchsichtig, mit schwarzem metallischem Glanz, und würde im großen und ganzen nicht den Eindruck machen, bis zu 9 $\mu$ ganz durchsichtig zu sein. Es läßt in diesem ganzen Gebiete ungefähr 20 v. H. der Energie durch, eine Erscheinung, die in ausgesprochenem Gegensatz zu der fast vollkommenen Undurchsichtigkeit des Eisens steht. Die Bande bei 3 $\mu$ ist gut ausgeprägt, während eine zweite bei 9 $\mu$ auftritt. Dieses Prüfstück hat mir Herr Professor S. L. Penfield freundlichst geschenkt.

Bauxit, $Al_2O(OH)$.

(Figur 12, *c*. Schokoladenbraune Färbung. $t = 0{,}11$ mm.)

Bei diesem Mineral ist die Bande bei 3 $\mu$ breit und komplex. Andere Banden treten bei 4,7, 5,8 und 7 $\mu$ auf.




Hydrargillit (*a*), Diaspor (*b*), Datolit (*c*)

Fig. 13.

Hydrargillit, $Al(OH)_3$.

(Figur 13, *a*. Stalaktitische Masse. $t = 0{,}02$ mm. Teilweise durchscheinend.)

Ich konnte nur einen etwa 6 mm langen Schliff erhalten. Dieser bedeckte den Spalt nicht ganz. Die Undurchsichtigkeit ist daher nicht ganz so groß wie sie erscheint. Es tritt nur eine einzige breite Bande bei 3 $\mu$ auf, die jedenfalls auf die $OH$-Radikale zurückzuführen ist.

Diaspor, $AlO(OH)$.

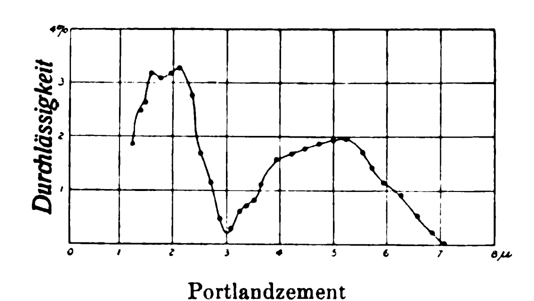
(Figur 13, *b*. Spaltstück ‖ *b*. $t = 0{,}18$ mm.)

Das Prüfstück war durchsichtig mit einigen wenigen durchscheinenden Teilchen. Ich verdanke es der Freundlichkeit des Herrn Professor Penfield. Die Bande bei 3 $\mu$ ist hier breiter und nicht so scharf bestimmt wie im vorigen Falle. Schmalere Absorptionsbanden treten bei 1,9, 5.8 und 6,7 $\mu$ auf.

Datolit, $Ca(BOH)SiO_4$.

(Figur 13, *c.* 0,23 mm dicker Schliff.)

Die Bande des *OH*-Radikals bei 3 $\mu$ erscheint in der Kurve nach 2,8 $\mu$ verschoben. Die übrigen auftretenden Banden liegen bei 2,3, 5,3 und 6,3 $\mu$. Obschon das Prüfstück voller Spalten war, so erschien es doch für ein Borosilikat recht durchsichtig.




Portlandzement

Fig. 14.

Portlandzement.

(Figur 14. $t = 0{,}17$ mm.)

Das untersuchte Prüfstück wurde aus einem Stück geschliffen, welches ursprünglich für eine Festigkeitsprobe hergestellt gewesen war. Beim Schleifen wurden ihm 21 v. H. Wasser beigemengt. Die chemische Konstitution des Portlandzements ist unbekannt. Nach Le Chatelier[1]) führt die Einwirkung von Wasser zur Bildung eines wasserhaltigen Silikats $(SiO_2 \cdot CaO) \cdot 5 H_2O$ und eines wasserhaltigen Aluminats $Al_2O_3 4 CaO \cdot 12 H_2O$.

Aus der mitgeteilten Kurve (Fig. 14) läßt sich ersehen, daß die Substanz sehr undurchsichtig ist und eine breite Absorptionsbande bei 3 $\mu$ besitzt, die auf die Anwesenheit von Hydroxylgruppen hinzuweisen scheint. Auf Grund eines Vergleichs mit den Kurven für Mellit und für Alaun scheint Portlandzement zu durchsichtig zu sein, um die von Le Chatelier angegebene Anzahl von Wassermolekülen enthalten zu können.

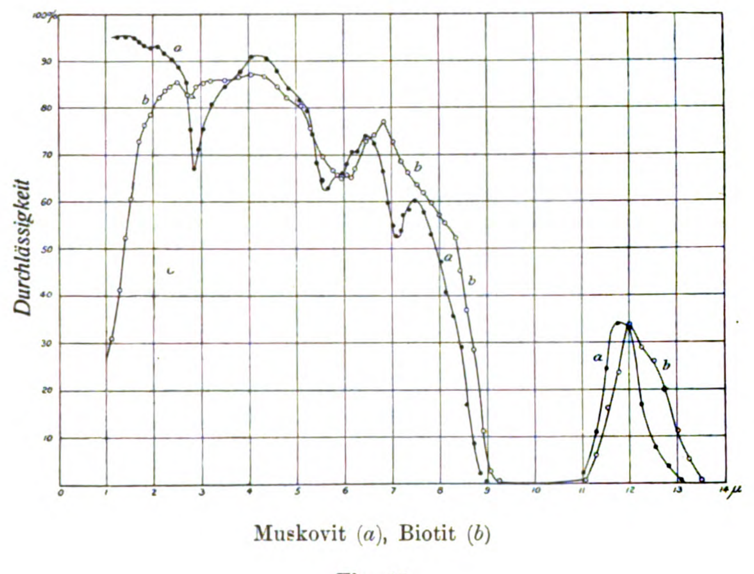
**Glimmersorten.** Muskovit, $H_2KAl_3(SiO_4)_3$ und Biotit, $(H, K)_2(Mg, Fe)_2Al_2(SiO_4)_3$.

(Figur 15, *a* für Muskovit; $t = 0{,}02$ und 0,04 mm. Figur 15, *b* für Biotit; $t = 0{,}03$ mm. Spaltstücke $\parallel$ *c*.)

Die Konstitution der verschiedenen Glimmer ist mehr oder weniger

1) Le Chatelier, Annales des Mines, Febr. 1888.

unbestimmt. Sie sind sämtlich Silikate von Aluminium einerseits und von *K*, *Ba*, *Li* oder von *Fe* und *Mg* andererseits. Alle Glimmerarten geben Wasser ab, wenn sie geglüht werden; indessen ist es unsicher, ob dieses Konstitutionswasser von der Anwesenheit von *H* oder von *OH* herrührt. Es liegt kein tiefes und breites Absorptionsband bei 3 $\mu$ vor; nach unserer Untersuchungsmethode zu schließen, können also keine Hydroxylgruppen vorhanden sein. Muskovit hat eine tiefe schmale




Muskovit (*a*), Biotit (*b*)

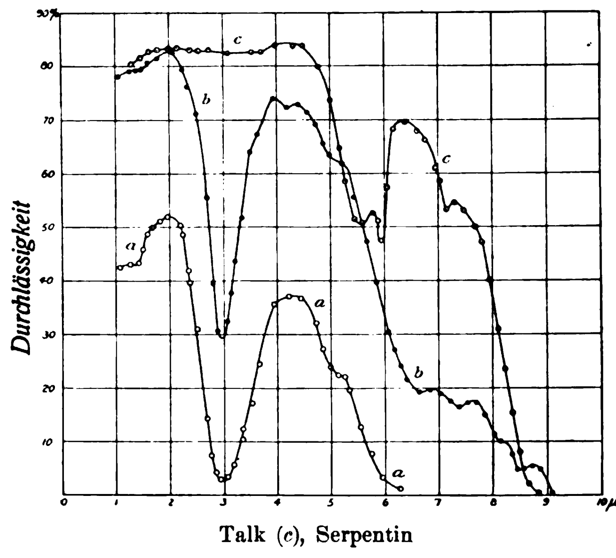
Fig. 15.

Bande bei 2,85 $\mu$ und kleinere Banden bei 1,9, 3,6, 5,6, 5,9, 6,3 und 7,1 $\mu$. Biotit zeigt kleine Banden bei 2,8, 5,9, 6,2 und 6,7 $\mu$ und Andeutungen von Banden bei 5,6 und zwischen 7 und 8 $\mu$. Er hat ferner eine Bande im sichtbaren Spektrum.

Beide Glimmerarten haben ein weites undurchlässiges Gebiet von 9 bis 11 $\mu$. Hierauf folgt ein durchsichtiges Gebiet bei 12 $\mu$ und oberhalb dieser Wellenlänge herrscht wieder vollkommene Undurchsichtigkeit. Rubens und Nichols[1]) haben Banden metallischer Reflektion bei 8,32, 9,38, 18,40 und 21,25 $\mu$ gefunden. Man ersieht hieraus, daß die Banden, deren Lage ich bestimmt habe, für die Reflek-

1) Rubens und Nichols, Wied. Ann. **60**, 418, 1897.

tion und die Durchlässigkeit nicht zusammenfallen, wie dies in einem Gebiet anomaler Dispersion zu erwarten ist.




Talk (c), Serpentin

Fig. 16.

Talk, $H_2 Mg_3 Si_4 O_{12}$.

(Figur 16, *c*. Teilweise durchscheinend. $t = 0{,}06$ mm.)

Aus Talk wird bei Rotglut Wasser ausgeschieden. Auf Grund seiner Säurefestigkeit wird Talk als saures metakieselsaures Salz angesehen. Nach Analysen von Clarke und Schneider[1]) waren keine Hydroxylgruppen anzunehmen. Die Durchlässigkeitskurve zeigt denn auch keine Bande bei 3 $\mu$. Talk besitzt Absorptionsbanden bei 5,6, 5,95 und 7,15 $\mu$.

Serpentin, $H_4(MgFe)_3 Si O_9$.

(Figur 16, *a* und *b*. Massive halbdurchscheinende Substanz. $t = 0{,}225$ mm und 0,08 mm. Aus Montville, N. J.)

Aus Serpentin wird das Wasser hauptsächlich bei Rotglut ausgeschieden. Nach Miers[2]) sind Talk und Serpentin als basische und nicht hydratisierte Silikate anzusehen, weil sie ihr Wasser nur bei hoher Temperatur abgeben. Die Kurven für Serpentin weisen nun eine starke Absorptionsbande bei 3 $\mu$ auf; wenn man also den Ergeb-

1) Clarke und Schneider, Sill. Journ. **40**, 405, 1890.

2) Miers, Mineralogy, 439.

nissen unserer Untersuchungsmethode trauen darf, so scheinen demnach Hydroxylgruppen vorhanden zu sein. Aus den Versuchen von Clarke und Schneider[1]) wurde geschlossen, daß das $Mg$ in Gestalt von $MgOH$ vorhanden sei, und demgemäß die Formel als $H_3(MgOH)Mg_2(SiO_4)_2$ geschrieben. Man hat sie auch mit zwei Magnesiumhydroxylgruppen geschrieben. Serpentin zeigt Absorptionsbanden bei 1,4, 3, 5, 6,6, 7,4 8,1 und 8,5 $\mu$.

## Zusammenfassung.

Die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß sich unter etwa 30 kristallwasserhaltigen Mineralien keine erheblichen Ausnahmen von der Regel finden, nach welcher sie die Wasserbanden aufweisen sollen. Auf der anderen Seite bildet Rohrzucker die einzige Ausnahme von Bedeutung von der Regel, nach welcher konstitutionswasserhaltige Mineralien keine Wasserbanden zeigen sollen. Mineralien, welche Hydroxylgruppen enthalten, besitzen im allgemeinen eine ausgeprägte Bande bei 3 $\mu$. Sulfate haben eine kräftige Bande bei 4,55 $\mu$ und eine andere bei 9,1 $\mu$. Letztere wiederholt sich weniger konstant und rührt von dem $SO_4$-Ion her. Die Silikate dagegen besitzen keine derartig bestimmten Banden. Dieser Umstand scheint anzudeuten, daß das Radikal des Silikats in jedem siliciumhaltigen Mineral verschieden ist. Unsere Untersuchung erstreckt sich auch auf Mineralien von zweifelhafter Konstitution, wie beispielsweise Talk und Serpentin. Von ersterem nimmt man an, daß es keine Hydroxylgruppen enthalte, während in letzterem solche Gruppen vermutet werden. Die vorliegende Untersuchung stützt diese Ansichten durch das Ergebnis, daß die Durchlässigkeitskurve für Talk eine Absorptionsbande bei 3 $\mu$ nicht aufzuweisen hat, während die Kurve für Serpentin bei 3 $\mu$ eine breite Bande besitzt, die sie mit den Kurven aller Substanzen mit Hydroxylgruppen gemeinsam hat.

---

1) Clarke und Schneider, Sill. Journ. **40**, 308, 1890.

Washington, D. C., Bureau of Standards.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 26. November 1906.)

# Die Lichtabsorption in Elektrolyten.

Von **G. Rudorf.**

## Literatur.

1. S. Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 631—648, 1887.
2. — Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 224—231, 1891.
3. A. Aufrecht, Die Lichtabsorption von Praseodymsalz-Lösungen im Zusammenhang mit ihrem Dissoziationszustande in Lösung. Dissertation, Berlin 1904. 84 S.
4. Baubigny und Péchard, C. R. **115**, 604—5, 1892.
5. E. Baur, Von den Hydraten in wässriger Lösung. Ahrens Sammlung Bd. VIII, Nr. 12, 1903.
6. A. Beer, Pogg. Ann. **86**, 78—88, 1852.
7. F. Bernard, Ann. chim. phys. (III), **35**, 385—438, 1852.
8. W. Böhlendorff, Studien zur Absorptions-Spektralanalyse. Dissertation, Erlangen 1890. 80 S.
9. — Wied. Ann. **43**, 784—789, 1891.
10. J. Bottomley, Mem. Manchester Lit. and Phil. Soc. (III) **7**, 176 bis 186, 1882.
11. R. Bunsen und H. E. Roscoe, Pogg. Ann. **101**, 235—363, 1857; auch Ostwalds Klassiker Nr. 38.
12. A. Byk, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1243—1249, 1906.
13. C. Camichel, C. R. **117**, 307—309, 1893.
14. W. Crookes, Chem. News **93**, 143—144, 1906.
15. W. Demmering, Über Absorptionsspektra im Ultraviolett. Dissertation, Leipzig 1898. 29 S.
16. C. Dittrich, Zeitschr. phys. Chem. **29**, 449—490, 1899.
17. F. G. Donnan, Versuche über die Beziehung zwischen der elektrolytischen Dissoziation und der Lichtabsorption in Lösungen. Dissertation, Leipzig 1898. 24 S., auch Zeitschr. phys. Chem. **19**, 465—488, 1896.
18. — Zeitschr. phys. Chem. **53**, 317—320, 1905.
19. — H. Bassett und z. T. Fox, C. J. J. Journ. chem. Soc. **81**, 939—956, 1902.
20. G. P. Droßbach, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 91—93, 1902.
21. — Ebenda 1486—1489.
22. Th. Erhard, Untersuchung über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. Dissertation, Freiberg 1875.
23. A. Etard, C. R. **120**, 1057—1060, 1895.
24. T. Ewan, Phil. Mag. (V), **33**, 317—342, 1892.
25. — Proc. Roy. Soc. **56**, 286—288, 1894.
26. — Ebenda **57**, 117—161, 1895.
27. J. H. Gladstone, Phil. Mag. (IV), **14**, 418—423, 1857.
28. P. Glan, Pogg. Ann. **141**, 58—83, 1870.
29. — Wied. Ann. **3**, 54—82, 1878.

30. B. Glatzel, Phys. Zeitschr. **1**, 285–287, 1900.
31. J. Guinchard, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1723—1741, 1899.
32. O. Hagen, Pogg. Ann. **106**, 33—35, 1859, auch Ann. chim. phys. (III), **56**. 367—372, 1859.
33. E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 432—454, 1902.
34. O. Hesse, Wied. Ann. **11**, 871—907, 1880.
35. W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **22**, 151 und 241—243, 1874; ebenda **23**, 372—373, 1876; Phil. Mag. (V), **1**, 244—245, 1876; aber hauptsächlich Trans. Roy. Dublin Soc. (II), **7**, 253—312, 1900.
36. — Journ. Chem. Soc. **81**, 556—574, 1902.
37. — Ebenda **83**, 221—246, 1903.
38. — Ebenda **83**, 401—405, 1903.
39. — Ebenda **83**, 658—666, 1903.
40. J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige Absorptiespectra. Dissertation. Utrecht 1873. S. 100.
41. G. Hüfner, Zeitschr. phys. Chem. **11**, 794—804, 1893.
42. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie. Bd. III. Leipzig 1905.
43. E. Ketteler und C. Pulfrich, Wied. Ann. **15**, 337—378, 1882.
44. O. Knoblauch, Wied. Ann. **43**, 738—783, 1891.
45. F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. 9. Aufl. Leipzig 1901. S. 312.
46. V. Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1153—1171, 1904.
47. G. Krüß, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 312—337, 1888.
48. G. und H. Krüß, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Hamburg 1891.
49. — — Zeitschr. anorg. Chem. **1**, 104—125, 1892.
50. G. Krüß und H. Moraht, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2054—2060, 1889; auch Lieb. Ann. **260**, 193—212, 1890.
51. — — Zeitschr. anorg. Chem. **1**, 399—404, 1892.
52. B. Lachowicz, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 421, 1887. Referat.
53. J. H. Lambert, Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae 1759; auch Ostwalds Klassiker **32**, 66 und **38**, 95—99.
54. A. Langlet, Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. **26**, Nr. 2, 1—16, 1901; auch Zeitschr. phys. Chem. **54**, 624—644, 1906.
55. W. Lapraik, Journ. prakt. Chem. **47**, 305—342, 1893.
56. G. N. Lewis, Zeitschr. phys. Chem. **52**, 224—230, 1905.
57. H. Ley, Zeitschr. phys. Chem. **30**, 193—257, 1899.
58. G. D. Liveing, Proc. Cambridge Phil. Soc. **10**, 213–214, 1899 und Trans. Cambridge Phil. Soc. **18**, 298—315, 1899.
59. G. Magnanini, Zeitschr. phys. Chem. **8**, 1—5, 1891.
60. — Rendic. dei Lincei (IV), **7** (2), 308 und 356—364, 1891; auch Gazz. chim. ital. **22** (1), 131—140, 1892.
61. — Zeitschr. phys. Chem. **12**, 56—62, 1893; auch Rendic. dei Lincei (V), **2** (1), 369—376, 1893.
62. — Gazz. chim. ital. **25** (2), 373—379, 1895.
63. — Mem. di Modena (II), **11**, 259—270, 1895.

64. — Gazz. chim. ital. **26** (2), 92—96, 1896; auch Rendic. dei Lincei (V), **4** (2), 60—63, 1895.
65. — und T. Bentivoglio, Gazz. chim. ital. **23** (1), 444—451, 1893, auch Rendic. dei Lincei (V), **2** (2), 17—23, 1893.
66. — uud V. Zunino, Mem. di Modena (III), **8**, 1—11, 1900.
67. R. Marc, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1392—1395, 1906.
68. F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**, 984—1003, 1903.
69. F. Melde, Pogg. Ann. **126**, 264—285, 1865.
70. H. Morton und H. C. Bolton, Chem. News **28**, 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268, 1873.
71. E. Müller, Ann. d. Phys. **12**, 767—786, 1903.
72. W. Muthmann und L. Stützel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2653 bis 2677, 1899.
73. W. Nernst, Theoretische Chemie 5. Aufl. Stuttgart 1906, S. 339.
74. C. v. Noorden, Zeitschr. physiolog. Chem. **4**, 9—35, 1880.
75. H. Oeffinger, Über die Lichtabsorption der Uransalze. Dissertation Tübingen, 1866. 30 S.
76. W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 36—38, 1888.
77. — ebenda **2**, 78—80, 1888.
78. — ebenda **3**, 601, 1889.
79. — ebenda **9**, 226—228, 1892.
80. — ebenda **9**, 579—602, 1892.
81. — ebenda **9**, 759, 1892.
82. — ebenda **37**, 239, 1901.
83. A. Pflüger, Ann. d. Phys. **12**, 430—438, 1903.
84. T. Preston, Theory of Light, 2nd Ed. London 1895. S. 464.
85. C. Pulfrich, Wied. Ann. **14**, 177—218, 1881.
86. J. E. Purvis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **12**, 206—211, 1903.
87. W. Rech, Die Absorptionsspektra von Neodym- und Praseodymchlorid. Dissertation. Bonn 1905, 22 S.; auch Zeitschr. wiss. Photogr. **3**, 411 bis 429, 1906.
88. A. Rosenheim und R. Cohn, Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 300—304, 1901.
89. — und V. J. Meyer, ebenda **49**, 28—33, 1906.
90. G. Rudorf, Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie. Ahrens' Sammlung Bd. IX, Nr. 1 u. 2, 1904.
91. W. J. Russell, Proc. Roy. Soc. **31**, 51—54, 1880; ebenda **32**, 258 bis 272, 1881; Brit. Ass. Report 991, 1885; Chem. News **51**, 259 bis 260, 1894.
92. — und W. Lapraik, Brit. Ass. Report 576—577, 1886.
93. P. Sabatier, C. R. **103**, 49—52, 1886.
94. — ebenda **118**, 1042—1045 und 1144—1146, 1894.
95. H. Schäffer, Phys. Zeitschr. **7**, 822—831, 1906.
96. H. Settegast, Wied. Ann. **7**, 242—271, 1879.
97. J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (II), **61**, 322—359, 1878.
98. — C. R. **86**, 708—711, 1878.
99. — und A. Rilliet, ebenda **89**, 747—749, 1879.

100. J. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3510—3530, 1890.
101. G. Urbain, C. R. **141**, 954—958, 1905; ebenda **142**, 205—207, 1906.
102. P. Vaillant, Ann. chim. phys. (VII), **28**, 213—292, 1903.
103. K. Vierordt, Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 34—38, 1872.
104. — Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie. Tübingen 1876.
105. J. Wagner, Zeitschr. phys. Chem. **12**, 314—321, 1893.
106. P. Walden, ebenda **2**, 49—77, 1888.
107. B. Walter, Wied. Ann. **34**, 316—326, 1888; **36**, 502—518 und 518 bis 532, 1889; **37**, 107—118, 1889, **45**, 189—190, 1892.
108. E. Wiedemann, ebenda **46**, 160—161, 1892.
109. — und H. Ebert, Physikalisches Praktikum.
110. H. Wild, Wied. Ann. **20**, 452—468, 1883.
111. A. Wüllner, Lehrb. der Experimentalphysik. 5. Aufl., Bd. 4, S. 354, 1889.
112. F. Zöllner, Pogg. Ann. **109**, 244—295, 1860.
113. — ebenda **142**, 88—111, 1871.
114. S. P. Langley, Wied. Ann. **19**, 384—400, 1883.
115. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**, 1004—1011, 1903.
116. G. Rudorf, Zeitschr. wiss. Photogr. **4**, 1907.

Dieses Thema ist schon von zwei Seiten ausführlich behandelt worden, nämlich von H. Kayser [42]) in dem 3. Band seines großen Handbuches der Spektroskopie und vom Ref. [90]) in einer in der Ahrensschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge erschienenen Monographie, betitelt „Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie“. In beiden Fällen sind natürlich ziemlich dieselben Arbeiten in Betracht gezogen worden, die Schlußresultate in bezug auf die Anwendung der Dissoziationstheorie jedoch verschieden ausgefallen. Während Ref. zu dem Schluß gekommen ist*), daß, „wo überhaupt brauchbares Material vorliegt, hat dieses immer zur Bestätigung der Theorie benutzt werden können“, sagt Kayser**): „Wenn ich so die Theorie, daß die Farbe verdünnter Lösungen von den Ionen stamme, ablehnen muß, so geschieht das mit einem gewissen Bedauern; sie scheint bei erster Betrachtung vortrefflich geeignet, viele Tatsachen zu erklären, namentlich die so früh aufgefallene Ähnlichkeit der Spektren von Salzen mit gleicher Basis oder Säure. Vor allem aber ist bei der Ablehnung bedenklich, daß man nichts Besseres an die Stelle zu setzen weiß; —“

Der Grund für diese Meinungsverschiedenheiten ist, wie Kayser (S. 128) richtig sagt, darin zu suchen, „daß Rudorf die einzelnen Angaben anders bewertet, als ich, zum Teil auch daher, daß er einige

*) S. 77 der genannten Monographie.
**) S. 127 seines Handbuchs.

Arbeiten, so von **Hartley** und von **Liveing**, überhaupt nicht berücksichtigt, die ich für besonders beweiskräftig halte."

Im vorliegenden Bericht soll nun die ganze Frage nochmals behandelt werden, und zwar, soweit wie möglich, von einem unparteiischen Standpunkt aus. **Ostwald** [78]) war wohl der erste, der kurz nach Aufstellung der Dissoziationstheorie diese auf die Lichtabsorption angewendet und die Vermutung ausgesprochen hat, daß letztere auch eine additive Eigenschaft sei. Natürlich wird die Behandlung dadurch erschwert, daß im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit z. B. die undissoziierten Moleküle auch einen Einfluß auf die Absorption des Lichtes ausüben können und in einigen Fällen sogar, wie z. B. beim Rhodaneisen, ist es fast nur das undissoziierte Molekül, welches in Betracht kommt. Immerhin kann man unter vielen Umständen die Absorption der Moleküle von der der Ionen einigermaßen trennen, wie weiter unten gezeigt werden soll.

## 1. Mathematischer Teil.

Es sollen zuerst einige allgemeine mathematische Betrachtungen vorausgeschickt werden, um über die gebrauchten Ausdrücke klar zu werden. Da dies schon von **Kayser** und besonders von **Rudorf** ausführlich getan ist, möge hier die Sache nur ganz kurz besprochen werden.

Die zwei fundamentalen Gesetze, welche Berücksichtigung verlangen, sind 1. das **Lambert**sche Gesetz und 2. das **Beer**sche Gesetz.

Das Gesetz von Lambert. [53]) Dieses sagt aus, daß eine Schicht von der Dicke 1 immer einen bestimmten Bruchteil des auffallenden Lichtes absorbiert, woraus folgt:

1. Daß das Verhältnis zwischen der durch eine bestimmte Schicht durchgegangenen Lichtmenge und der auffallenden Lichtmenge konstant ist, und 2. daß die hindurchdringende Lichtmenge in geometrischer Reihe abnimmt, wenn die Dicke in arithmetischer Reihe zunimmt.

Diese „Gesetze" sind zwar nur Hypothesen, aber sie erscheinen an und für sich schon sehr wahrscheinlich und sind auch durch die Versuche bestätigt worden.

Sei $J_0$ die eindringende Lichtmenge, d. h. die auffallende Lichtmenge $J_0'$ für die Reflexion korrigiert durch die Beziehung $J_0 = J_0'$ $(1 - R)$, wo $R = \left(\frac{\mu - 1}{\mu + 1}\right)^2$ nach der bekannten **Fresnel**schen Formel ist, und $J$ die durchgelassene Lichtmenge, nach dem Durchgang einer

Schicht von der Dicke $l$, dann ist $J = J_0 a^l$, wo $a$ eine Konstante ist. (1)

Die Größe $a$ ist schon mit vielen Bezeichnungen gesegnet worden. Preston[84], Langley[114] und Sabatier[93,94] nennen sie den Transmissionskoeffizient, Krüß[48]*), Beer[6]), Zöllner[112] und Hagen[32] Absorptionskoeffizient. Krüß**) hat auch den Ausdruck „Absorptionsfaktor" angewandt. Bunsen und Roscoe[11] zogen Durchlassungskoeffizient vor, Wild[110] und Glan[28] dagegen Durchsichtigkeits- resp. Schwächungskoeffizient. Letzterer Ausdruck wurde auch von Vierordt[103]***) benutzt. Kayser****) hat es in seinem Handbuch versucht, die verschiedenen Größen, die auf dem Gebiet der Lichtabsorption vorkommen, zu systematisieren und nennt den obigen Faktor $a$ den Absorptionskoeffizient, da er aber nicht mit der Absorption, sondern mit der Transmission zu tun hat, dürfte doch die Bezeichnung „Transmissionskoeffizient" logischer sein (s. w. u.).

Natürlich kann obige Gleichung auch geschrieben werden

$$J = J_0 (1 - b)^l,$$

wie dies z. B. von Zöllner[113], Wüllner[111] und Nernst[73] geschieht. $b$ wird dann als Absorptionskoeffizient bezeichnet.

Wir können auch eine andere und zwar exponentielle Gleichung ableiten, wenn wir von der Absorption in einer unendlich kleinen Schicht $d$ ausgehen. Sei $-dJ$ die Änderung in der Intensität eines Lichtstrahls $J$, wenn er eine Schichtdicke $dl$ durchdringt, dann ist

$$-dJ = \beta J dl,$$

wobei $\beta$ eine Konstante ist, die von der Beschaffenheit der Substanz und der Wellenlänge des Lichtes abhängig ist. Preston[84], Kohlrausch[45], Wiedemann und Ebert[109], Hagen und Rubens[33], Glatzel[30] u. a. nennen $\beta$ den Absorptionskoeffizient. Kayser*****) schlägt vor, Absorptionskonstante oder Absorptionsindex. Letzterer Ausdruck ist wohl der beste, da $\beta$ doch als Exponent in der Schlußgleichung vorkommt.

Durch Integrierung von $J_0$ bis $J$ erhalten wir

$$\int_{J_0}^{J} \frac{1}{J} dJ = -\beta \int dl,$$

*) L. c. S. 238.
**) L. c. S. 127.
***) L. c. S. 27.
****) L. c. S. 15.
*****) L. c. S. 115.

oder

$$\log_e \frac{J}{J_0} = -\beta l,$$

woraus folgt

$$J = J_0 e^{-\beta l} = J_0 10^{-m\beta l}, \qquad (2)$$

wo

$$\log_{10} e = m.$$

Es ist also der Faktor $a$ der Gleichung (1) $= e^{-\beta} = 10^{-m\beta}$ der Gleichung (2).

Wir kommen jetzt zu dem von Bunsen und Roscoe[11]) eingeführten Extinktionskoeffizienten, welcher definiert wird als der reziproke Wert derjenigen Schichtendicke, „welche eine Substanz haben muß, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf $^1/_{10}$ der Intensität des auffallenden Lichtes durch Absorption abschwächen zu können.

Gehen wir von der einfachen Gleichung 1 aus, so haben wir

$$J = J_0 a^l$$

oder

$$\log a = -\frac{\log \frac{J_0}{J}}{l}.$$

Setzen wir $l = \frac{1}{\varepsilon}$ und $J = \frac{J_0}{10}$, so folgt

$$\varepsilon = -\log a = -\frac{\log J}{l}.$$

Gehen wir von der Gleichung (2) aus, so erhalten wir

$$J = J_0 10^{-m\beta l}$$

und durch Einsetzen von $J = \frac{J_0}{10}$ und $l = \frac{1}{\varepsilon}$

$$10^{-1} = 10^{-\frac{m\beta}{\varepsilon}},$$

woraus folgt

$$m\beta = \varepsilon$$

oder

$$J = J_0 10^{-\varepsilon l}.$$

Aus der Beziehung $m\beta = \varepsilon$ folgt

$$\frac{\varepsilon}{\beta} = m = \log_{10} e$$

und demzufolge nennt Lachowicz[52]) $\varepsilon$ den dekadischen Absorptionskoeffizienten, da aber der Bunsensche Extinktionskoeffizient so allgemein bekannt und eine Verwechselung mit dem für die Optik wichtigen Cauchyschen Extintionskoeffizient kaum zu fürchten ist, dürfte man

doch den Originalausdruck beibehalten (das Nähere hierüber siehe man bei Rudorf, loc. c. S. 14 und 15).

Das Gesetz von Beer. Dies sagt einfach aus, daß eine Änderung der Konzentration denselben Einfluß ausübt, wie eine entsprechende Änderung der Schichtdicke. Dies setzt natürlich voraus, daß die Konstitution der gelösten Moleküle durch die Verdünnung keine Änderung erfährt. Es sind also die obigen Gleichungen nur dadurch zu ändern, daß man statt der Dicke $l$ das Produkt aus Konzentration $c$ und Dicke $l$ einsetzt, z. B.

$$J = J_0 a^{cl} \text{ oder } J = J_0 e^{-\beta cl}.$$

Nehmen wir die Gleichung

$$J = J_0 e^{-\beta cl},$$

so haben wir

$$\log \frac{J}{J_0} = -cl \log e^{\beta}$$

oder

$$-\frac{\log \frac{J}{J_0}}{l} = c \log e^{\beta},$$

da aber das Glied links $= \varepsilon$, so folgt

$$\frac{\varepsilon}{c} = \log e^{\beta} = \text{konst},$$

d. h. daß $\frac{\varepsilon}{c}$ resp. $\frac{c}{\varepsilon}$ eine Konstante sein muß, wenn das Beersche Gesetz Geltung hat. Das Verhältnis von Konzentration zu Extinktionskoeffizient wurde von Vierordt[103,104]) als Absorptionsverhältnis bezeichnet und die obige Schlußfolgerung z. T. bestätigt. Es ist jedoch leicht zu ersehen, daß das Absorptionsverhältnis oder der Molekularextinktionskoeffizient (wenn $c$ in gr-Mol pro 1 l ausgedrückt wird), nur dann konstant bleiben resp. das Beersche Gesetz nur dann gültig sein kann, wenn beim Verdünnen keine Dissoziation eintritt, resp. diese schon so weit vorgeschritten ist, daß sie beim Verdünnen keine merkliche Änderung erfährt. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, daß die Lichtabsorption durch nur ein färbendes Ion bedingt ist, dann ist

$$c' = \frac{\alpha}{v},$$

wo $c'$ die Konzentration des Ions, $\alpha$ der Dissoziationsgrad, $v$ die Gesamtverdünnung ist.

Dann haben wir $\varepsilon = \frac{\alpha}{v} \log e^{\beta}$.

Setzen wir $\log e^{\beta} = k$ und benutzen wir die allgemeine Ostwaldsche[76]), aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete Verdünnungsgleichung

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K,$$

dann haben wir

$$\frac{\varepsilon^2 v^2}{k^2\left(1-\frac{\varepsilon v}{k}\right)v} = K,$$

woraus folgt

$$\frac{\varepsilon^2}{\frac{k^2}{v} - \varepsilon k} = K,$$

welche Gleichung die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Konzentration darstellt.

Eine einfache Überlegung gibt uns auch die Variationen des Absorptionsverhältnisses. Dieses wird aus der Gesamtkonzentration $c$ berechnet durch die Beziehung $A = \frac{c}{\varepsilon}$. Nun ist $c > c'$, d. h. die Gesamtkonzentration ist größer als die Ionenkonzentration. Bei steigender Verdünnung nähert sich $c$ immer $c'$, d. h. bei steigender Verdünnung muß $A$, aus der Gesamtkonzentration berechnet, stetig abnehmen, wenn die die Lichtabsorption bedingende Farbe vom Ion herrührt. Wird die Lichtabsorption dagegen durch das Molekül bedingt, so muß $A$ bei zunehmender Verdünnung auch zunehmen. (Vgl. noch Rudorf[116].))

Wir haben somit die Verdünnungsgleichung auf die Lichtabsorption angewandt, woraus wir folgende Schlüsse ziehen können.

1. Wenn die Absorption durch Ionen bedingt wird, so muß das Absorptionsverhältnis beim Verdünnen abnehmen.

2. Wenn die Absorption von dem undissoziierten Molekül herrührt und letzteres beim Verdünnen in Ionen zerfällt, so nimmt das Absorptionsverhältnis beim Verdünnen zu.

3. Für nichtdissoziierende Körper bleibt das Absorptionsverhältnis bei Konzentrationsänderungen konstant.

4. Wenn bei dissoziierenden Körpern, sei die Absorption durch die Ionen oder durch das Molekül bedingt, die Dissoziation schon so weit fortgeschritten ist, daß zwischen den untersuchten Konzentrationsgrenzen keine merkliche Änderung in dem Dissoziationsgrad stattfindet, so kann auch das Absorptionsverhältnis konstant bleiben, und

5. wenn die Absorption des Ions mit der des Moleküls fast

identisch ist, so ist auch beim Verdünnen keine Änderung im Absorptionsverhältnis zu erwarten.

In den zwei ersten Fällen gilt also das Beersche Gesetz nicht, und in den drei letzten Fällen dagegen besitzt es seine Gültigkeit. Man kann auch so sagen, daß das Beersche Gesetz gilt, wenn das Spektrum durch Verdünnen (das Konstanthalten des Produktes aus Konzentration und Schichtdicke vorausgesetzt) sich nicht ändert.

Von allen Fällen, die oben angeführt sind, gibt es in der vorhandenen Literatur Beispiele, und diese sollen dann weiter unten nacheinander besprochen werden.

Zum Schluß dieses Teils wollen wir nochmals kurz die verschiedenen abgeleiteten Gleichungen zusammenstellen.

Wir haben:

$$J = J_0\, \alpha^l \tag{1}$$

$$J = J_0\, e^{-\beta l} \tag{2}$$

$$J = J_0\, 10^{-m\beta l} \tag{3}$$

$$J = J_0\, 10^{-\varepsilon l} \tag{4}$$

$$\frac{c}{\varepsilon} = A \tag{5}$$

und durch Kombination von 4 und 5:

$$J = J_0\, 10^{-Acl} \tag{6}$$

Hierin bedeuten:

$J$ = die übrigbleibende Lichtintensität nach dem Durchgang einer Schicht von der Dicke $l$,
$J_0$ = die eindringende Lichtintensität,
$\alpha$ = der Transmissionskoeffizient,
$\beta$ = der Absorptionsindex,
$e$ = die Basis der nat. Logarithmen,
$m$ = der Modulus der nat. Logarithmen,
$\varepsilon$ = der Bunsensche Extinktionskoeffizient,
$c$ = die Konzentration,
$A$ = das Vierordtsche Absorptionsverhältnis, oder falls $c$ in gm-mol pro 1 l angegeben ist, der Molekularextinktionskoeffizient nach Martens und Grünbaum.[68])

Es möge noch betont werden, daß obige Gleichungen nur für homogenes Licht streng gültig sind (vgl. Rudorf, loc. c. S. 12), jedoch hat Donnan[17]) gezeigt, daß, wenn die benutzten Kolorimeter symmetrisch gebaut sind, auch weißes Licht ohne merklichen Fehler benutzt werden kann. Dieser Verfasser hat auch eine allgemeine Ableitung

des Beerschen Gesetzes gegeben, die des Interesses wegen hier noch einen Platz finden soll.

Es seien

$J_0$ die Intensität des eindringenden Lichtes,
$J$ die Intensität des austretenden Lichtes,
$c$ die Konzentration,
$l$ die Schichtenlänge.

Dann ist

$$J = J_0 f(c, l),$$

wo die Funktion $f(c, l)$ zu bestimmen ist.

Zerlegen wir $l$ in $n$-Teile, so muß sein

$$J = J_0 f\left(c, \frac{l}{n}\right)^n$$

d. h.

$$f(c, l) = f\left(c, \frac{l}{n}\right)^n.$$

Dieser Bedingung genügt die Beziehung

$$f(c, l) = e^{\beta l}\,\psi(c),$$

wo $\beta$ eine Konstante und $\psi(c)$ eine neue Funktion von $c$ ist.

Für $c = 0$, ist $f(c, l) = 1$, es muß also

$$f(c, l) = e^{-\beta c \cdot \psi(c)}$$

sein.

Da die Konstante $\beta$ offenbar negativ sein muß, haben wir schon jetzt $-\beta$ gesetzt. Die Erfahrung lehrt ferner, daß $\psi(c) = 1$ gesetzt werden kann und somit haben wir

$$J = J_0 f(c, l) = J_0 e^{-\beta l c},$$

welches also das Beersche Gesetz darstellt.

Ist das Licht nicht homogen, sondern dehnt es sich zwischen den Grenzen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ aus, so haben wir noch

$$J = J_0 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e^{-\beta l c} d\lambda.$$

## 2. Die experimentelle Prüfung der fundamentalen Gesetze.

a) Das Gesetz von Lambert. Der erste Teil dieses Gesetzes: — Das Verhältnis von durchgegangener Lichtmenge zur einfallenden Lichtmenge ist konstant und von letzterem unabhängig — erscheint so selbstverständlich, daß die Literatur uns nur einen experimentellen Beweis dafür liefert. Bunsen und Roscoe[11]) haben in ihren

klassischen photochemischen Arbeiten an einem mit Chlorgas gefüllten Zylinder das Gesetz geprüft und folgende Zahlen erhalten:

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J_0$ | 13,52 | 13,20 | 12,85 | 13,51 | 7,21 | 8,34 | 12,39 | 12,84 |
| $J$ | 3,63 | 3,63 | 3,79 | 3,79 | 2,11 | 2,44 | 3,69 | 3,69 |
| $J/J_0$ | 0,267 | 0,275 | 0,295 | 0,281 | 0,293 | 0,293 | 0,298 | 0,287 |
| $\Delta$ | —0,019 | —0,011 | +0,009 | —0,005 | +0,007 | +0,007 | +0,012 | +0,001 |

Der Mittelwert von $J/J_0$ ist 0,286 und unter $\Delta$ sind die Abweichungen von diesem angegeben. Die größten Abweichungen zeigen die Versuche I, II und VII, doch sind immerhin die Resultate genügend, um die Richtigkeit der Hypothese zu stützen, wenn nicht, infolge der kleinen Differenzen zwischen den $J_0$-Werten, endgültig zu beweisen. Die Abweichungen vom Mittelwert steigen bis auf mehr als 6 Proz. im Versuch 1 (nicht 2 Proz., wie Kayser, loc. c. S. 17, angibt), was aber bei der angewandten Versuchsmethode wohl innerhalb der Fehlergrenzen liegen dürfte.

Der zweite Teil des Gesetzes: — Die austretende Lichtmenge nimmt in geometrischer Reihe ab, wenn die Schichtenlänge in arithmetischer Reihe wächst — ist häufiger geprüft worden und wohl zuerst ziemlich gleichzeitig von Bernard[7]) und von Beer[6]) und dann später von Hagen[32]), Camichel[13]) und Bottomley.[10])

Bernard bestimmte die Absorptionskoeffizienten (aus der Formel $J = J_0\, a$, also eigentlich die Transmissionskoeffizienten nach unserer Bezeichnung) für Crownglas und einige Lösungen unter Verwendung von Licht, welches durch gefärbte Gläser filtriert war. Folgende kleine Tabelle, den „Fortschritten der Physik"*) entnommen, gibt einige seiner Resultate. Die Versuche haben natürlich keinen großen Wert, sind aber des Interesses halber angeführt.

| Substanz | Farbe des angewandten Lichtes | $\sqrt{a^2}$ | $a$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| Crownglas . . . . . . . . | Rot | 0,9086 | 0,9091 | 0,9088 |
| | Grün | 0,9627 | 0,9578 | 0,9602 |
| Lösung von $K_2CrO_4$ . . . | Rot | 0,9851 | 0,9755 | 0,9803 |
| | Gelb | 0,9599 | 0,9584 | 0,9591 |
| Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak | Orange | 0,5174 | 0,5174 | 0,5174 |
| | Gelb | 0,5272 | 0,5244 | 0,5258 |
| | Violett | 0,9523 | 0,9494 | 0,9509 |

Beers Arbeit scheint etwas sorgfältiger zu sein, immerhin waren seine Resultate sehr ungenau. Als Lichtquelle benutzte er eine

*) Bd. 8, S. 252, 1852.

Petroleumlampe, und deshalb konnte er nur ziemlich verdünnte Lösungen anwenden. Bemerkt sei, daß das Licht durch rotes Glas filtriert wurde. Zur Untersuchung gelangten Lösungen von Kupferacetat, -sulfat und -chlorid, sowie Chromalaun. Seine Zahlen sollten das Lambertsche Gesetz beweisen, immerhin würde ein jetziger Beobachter dies nicht behaupten mögen. Er findet auch dabei gleichzeitig das Beersche Gesetz, und wir wollen daher die von ihm erhaltenen Zahlen in dem nächsten Teil anführen. Hagen fand das Gesetz an einem Kristall von rotem Blutlaugensalz bestätigt, doch hat er nur drei Messungen gemacht.

Bottomley benutzte eine gemischte Lösung von Nickel und Kobaltsalzen, welche die Eigenschaft hat, nahezu farblos zu sein.*) Es wurden zwei verschiedene Lichtquellen benutzt, 1. durch Reflexion an einer Platte aus gepreßtem $BaSO_4$ und 2. durch Reflexion an einer Platte aus einem Gemisch von $BaSO_4$ und Kohle. Vor dem von jeder Platte reflektierten Licht wurde dann eine Schicht der Lösung gehalten und die Länge der einen Schicht variiert, bis beide durchgelassene Lichtmengen dieselbe Intensität hatten.

Es ist also

$$J = J_0\, a^{l_1} = J_0'\, a^{l_2}.$$

Dann wurden andere Schichtenlängen gewählt, so daß

$$J = J_0\, a^{l_3} = J_0'\, a^{l_4}.$$

Hieraus folgt

$$J_0\, J_0'\, a^{l_1 + l_4} = J_0\, J_0'\, a^{l_2 + l_3},$$

d. h.

$$l_1 + l_4 = l_2 + l_3.$$

Verschiedene Versuche ergaben folgende Werte:

a) 29,7 und 27,8,
b) 28,45 und 28,76,
c) 28,4 und 27,4,
d) 31,95 und 30,35.

Diese Summenwerte sind ziemlich gleich und liefern daher einen Beweis für die Richtigkeit des Gesetzes $J = J_0\, a^l$. Camichel arbeitete mit dünnen Schichten aus flüssigem Brom und fand dabei auch das Gesetz bestätigt. Wenn somit die angeführten Arbeiten keinen endgültigen Beweis für das Gesetz von Lambert geben, so können wir doch seine Richtigkeit annehmen, da es auch von Anfang an keine Bedenklichkeiten mit sich bringt. Es wären aber jedenfalls noch ge-

*) Eine solche Lösung wurde viel früher von Zöllner benutzt. S. w. u. und vgl. noch F. Field, Phil. Mag. IV, 21, 435, 1861.

naue Messungen mit den jetzt zur Verfügung stehenden experimentellen Hilfsmitteln sehr zu wünschen.

b) Das Gesetz von Beer. Dieses Gesetz sagt aus, daß eine Änderung in der Konzentration ($c$) denselben Einfluß auf die Lichtabsorption ausübt, wie eine entsprechende Änderung in der Schichtenlänge ($l$), d. h., daß unter Einhaltung der Beziehung $cl =$ konst die Lichtabsorption dieselbe bleibt. Das Gesetz ist außerordentlich häufig und zwar bis in die neueste Zeit geprüft worden und wird voraussichtlich noch Anregung zu vielen weiteren Versuchen geben. Über die Grenzen der Gültigkeit und die Bedingungen, unter welchen das Gesetz überhaupt Geltung haben kann, haben wir schon kurz oben berichtet. Die älteren Arbeiten, d. h. diejenigen, welche vor dem Jahre 1887, in dem Arrhenius[1]) die Dissoziationstheorie aufstellte, gemacht wurden, haben nur als Grundlage die Frage: Gilt das Gesetz, oder gilt es nicht? Haben die Resultate ergeben, daß es nicht gilt, so wurden keine weiteren Schritte gemacht, um herauszufinden, warum es nicht gilt. Wir wollen daher im folgenden den Versuch machen, die Abweichungen zu erklären, wo überhaupt die vorhandenen Versuchsdaten genügend ausführlich angegeben sind.

Daß Beer das Gesetz gefunden hat, kann man wohl nur als ein Glück bezeichnen, denn seine Resultate hätten ihn kaum dazu berechtigen sollen. Die untenstehende Tabelle gibt das Zahlenmaterial kurz wieder. Von einer Konstanz der Werte der Spalte „Absorptionskoeffizient" dürfte wohl nicht die Rede sein.

| Salz | Spez. Gew. d. konz. Lösg. | Verdünnung | Schichtendicke | Absorptionskoeffizient | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| Kupferacetat | 1,037 bei 10° | 1 : 9 | 1 cm | 0,0282 | 0,0298 |
| | | 1 : 9 | 1 „ | 0,0280 | |
| | | 1 : 19 | 2 „ | 0,0335 | |
| | | 1 : 19 | 1 „ | 0,0259 | |
| | | 1 : 39 | 1 „ | 0,0344 | |
| Kupfersulfat | 1,192 bei 13,5° | 1 : 9 | 1 „ | 0,0649 | 0,0658 |
| | | 1 : 19 | 2 „ | 0,0633 | |
| | | 1 : 19 | 1 „ | 0,0692 | |
| Kupferchlorid | 1,531 bei 11° | 1 : 47 | 1 „ | 0,0909 | 0,0900 |
| | | 1 : 95 | 2 „ | 0,0923 | |
| | | 1 : 95 | 1 „ | 0,0868 | |
| Chromalaun | 1,112 bei 13,5° | 1 : 8 | 1 „ | 0,1653 | 0,1692 |
| | | 1 : 8 | 1 „ | 0,1669 | |
| | | 1 : 17 | 2 „ | 0,1602 | |
| | | 1 : 17 | 2 „ | 0,1662 | |
| | | 1 : 17 | 1 „ | 0,1704 | |
| | | 1 : 17 | 1 „ | 0,1868 | |

Fünf Jahre nachher haben **Bunsen** und **Roscoe**[11]) das Gesetz an einer verdünnten Lösung gewöhnlicher roter Tinte geprüft. Die Versuchsresultate waren wie folgt:

| $J_0$ | $J$ | $b$ | $h$ | $l$ | $e$ | $e:l$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7,41 | 4,28 | 0,578 | 11,8 | 0,04895 | 1,000 | 0,204 |
| 8,13 | 4,73 | 0,582 | 27,4 | 0,02123 | 0,4306 | 0,203 |
| 8,22 | 4,87 | 0,592 | 83,8 | 0,00707 . | 0,1408 | 0,200 |

Hierin bedeuten $J_0$ und $J$ die eindringende und austretende Lichtintensität, $b$ das Verhältnis $J/J_0$, $h$ die Länge der durchstrahlten Schicht in mm, $l$ die „durch die Längeneinheit der gefärbten Wassersäule durchgelassene Lichtmenge“, also $b/h$, $e$ „die Dichtigkeit der färbenden Substanz, d. h. die in der Wassereinheit enthaltene Menge Farbstoff“, also die Konzentration. Die Werte von $e:l$ sollen konstant sein, daß sie aber nicht ganz konstant sind, wird dadurch erklärt, daß „es fast unmöglich ist, die letzten Spuren im Wasser suspendierter fester Teile zu entfernen, durch welche, unabhängig von dem auslöschenden Farbstoff, etwas Licht verloren gehen muß“.

Für völlige Klarheit der untersuchten Lösungen muß natürlich sehr gesorgt werden, und haben spätere Beobachter auf gute Filtration der Lösungen besonders Gewicht gelegt.

**Zöllner**[112]) findet dann das Gesetz für ein Nickel-Kobalt-Kupfersulfatgemisch, welches nahezu farblos war, bestätigt, sowie **Melde**[69]) für Lösungen von Anilinblau, Fuchsin und Pikrinsäure (je 0,05 gm) in Alkohol (120 ccm) gelöst. **Glan**[28]) dagegen fand bei Lösungen von Jod in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff, sowie wässriger Lösungen von Kochsalz, Kaliumbichromat und Kupfersulfat Abweichungen vom Gesetz, und zwar in dem Sinne, daß verdünnte Lösungen verhältnismäßig weniger absorbieren als konzentrierte. Da er die Richtigkeit seiner Resultate bezweifelte, hat er die Versuche acht Jahre später wiederholt.[29]) Indessen sind die neu gewonnenen Resultate weder eine Bestätigung, noch eine Widerlegung des Gesetzes, denn obgleich er scheinbare Abweichungen findet, sind diese meist immer innerhalb der Fehlergrenzen. Es hat keinen Zweck, das Zahlenmaterial für diese älteren Arbeiten anzuführen.

Inzwischen sind nun die Versuche von **Vierordt** erschienen, die mit großer Sorgfalt ausgeführt wurden und zum Teil recht brauchbare Resultate geliefert haben, so daß es sich lohnen wird, sie ausführlicher zu besprechen. Die Messungen wurden alle in homogenem Licht mit dem von ihm konstruierten Spektralphotometer nach der nach ihm genannten Doppel-

spaltmethode ausgeführt und der eigentliche Zweck der ganzen Untersuchung war die Aufstellung einer neuen analytischen Methode unter Benutzung der Beziehung $\frac{c}{\varepsilon} = \text{konst } A$. Die Konstante $A$ nannte er das Absorptionsverhältnis. Wenn nun wirklich $A$ konstant ist, so ließe sich die Konzentration sofort berechnen aus dem Extinktionskoeffizienten. Vierordt dachte nun die Konstanz bewiesen zu haben, damit auch natürlich die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, und darauf gründete er seine Kolorimetrie. Er fand jedoch einige Fälle[103]), wo $A$ nicht ganz konstant blieb, sondern scheinbar aus einem Konstanten und einem der Konzentration proportionalen Teil zusammengesetzt wurde. Bei einer Chromalaunlösung war $A$, außer im violetten Teil des Spektrums, konstant. Folgende Zahlen wurden erhalten*) für eine Spektralregion zwischen $D50E - D87E$**):

| Konzentration in gr pro 1 cc | Extinktionskoeffizient $\varepsilon$ | Absorptionsverhältnis | Berechnete Konzentration |
|---|---|---|---|
| 0,07176 | 1,30103 | 0,05515 | 0,07099 |
| 0,03588 | 0,6420 | 0,05588 | 0,03503 |
| 0,01794 | 0,3340 | 0,05364 | 0,01824 |
| 0,00897 | 0,1675 | 0,05354 | 0,00914 |
| Für die Spektralregion $F44G - F65G$ erhielt er folgende Werte: | | | |
| 0,07176 | 0,9508 | 0,07547 | 0,07120 |
| 0,03588 | 0,4647 | 0,07722 | 0,03480 |
| 0,01794 | 0,2366 | 0,07099 | 0,01771 |
| 0,00897 | 0,1183 | 0,07583 | 0,00884 |

Die Zahlen der dritten Spalte sollen konstant sein, und unter dieser Annahme wurden die Zahlen der letzten Spalte aus dem Mittelwert von $A$ berechnet. Wie man sieht, ist die berechnete Konzentration der wirklichen ziemlich gleich. In der zweiten Tabelle muß irgendwo ein Druckfehler vorliegen, denn die berechneten Konzentrationen sind immer kleiner als die wirklichen, was unmöglich der Fall sein kann, wenn der Mittelwert von $A$ zur Berechnung derselben benutzt wird.

Die Messungen am Kaliumpermanganat sind nach Krüß[48]) ***)

*) l. c. S. 30 und 96.

**) Diese Bezeichnung dürfte wohl allgemein bekannt sein. Zur Erläuterung diene jedoch folgendes: Das Spektrum zwischen den Sonnenlinien $D$ und $E$ wird in 100 Teile geteilt und bedeutet $D50E - D87E$, einen Spektralbezirk zwischen den Teilstrichen 50 und 87.

***) l. c. S. 148.

falsch, wir brauchen sie deshalb nicht anzuführen, und dasselbe scheint bei Kaliumchromat und -bichromat der Fall zu sein, da sie mit den genauen Messungen von Settegast[96]) gar nicht übereinstimmen.

Die interessantesten Beispiele sind das Fuchsin und das Eisenrhodanid, bei welchen wir eine gute Bestätigung der Dissoziationstheorie finden und wollen wir sie gleich an dieser Stelle behandeln.

Bei dem Eisenrhodanid wurden folgende Zahlen erhalten*):

| Gehalt in gr pro 1 cc | $\varepsilon$ | $A$ |
|---|---|---|
| 0,00074375 gm | 1,1549 | 0,0006439 |
| 0,000371875 gm | 0,5867 | 0,0006338 |
| 0,000185937 gm | 0,2790 | 0,0006664 |
| 0,000092968 gm | 0,1290 | 0,0007206 |

In diesem wachsen die Werte des Absorptionsverhältnisses mit steigender Verdünnung, also gerade das Entgegengesetzte wie beim Fuchsin (s. w. u.). Wir haben hier einen Fall, worauf der Schluß 2 (siehe Teil I) angewendet werden kann, denn die Farbe rührt von dem undissoziierten $Fe\,(CNS)_3$ her.

Als Arrhenius[2]) auf Traubes[100]) Einwände gegen die Dissoziationstheorie erwiderte, sprach er die Vermutung aus, daß dem Salz die Formel $K_9Fe(CNS)_{12}$ zukäme, und daß die Farbe vom Ion $Fe\,(CNS)_{12}$ herrühre, was aber unrichtig ist. Das Rhodanid hat die Zusammensetzung $Fe\,(CNS)_3$ und ist selbst rot. In Lösung dissoziiert es in $Fe^{\cdots}$ und $3\,[CNS']$. Diese Ionen sind beide farblos**), doch ist das Ferri-Ion unbeständig und wird in ein Hydroxy-Ion $Fe\,(OH)^{\cdot\cdot}$ hydrolytisch verwandelt, welch letzteres gelb ist. Diese Auffassung wird qualitativ durch folgenden Versuch bestätigt. Setzt man zu einer $FeCl_3$-Lösung eine Lösung von $KCNS$, so entsteht eine tiefrote Färbung, die beim Verdünnen allmählich in gelb übergeht. Setzt man zu der gelben Lösung ein wenig $HCl$, so wird die Lösung infolge des Hydrolysenrückganges wieder rot. Ferner hat schon Gladstone gefunden, daß ein Überschuß entweder des Rhodankaliums oder des Eisensalzes die Intensität der Farbe vermehrt. Die Erklärung hierfür ist offenbar die, daß die Dissoziation durch Überschuß des einen Komponenten zurückgedrängt wird.

Krüß und Moraht[50]) konnten die Vierordtschen Versuche nicht

*) L. c. S. 64.

**) Über das Ferri-Ion. Vgl. Ewan[25])[26]).

bestätigen und glaubten noch den Beweis geliefert zu haben, daß die Reaktion nach der Gleichung

$$Fe\,Cl_3 + 12\,KCNS = K_9\,Fe\,(CNS)_{12} + 3\,KCl$$

verläuft. Magnanini[59]) hat jedoch sogleich diese Schlußfolgerung angegriffen und gezeigt, daß sie unrichtig ist, und daß die Gleichung

$$Fe\,Cl_3 + 3\,KCNS = Fe\,(CNS)_3 + 3\,KCl$$

der Wahrheit entspricht. In einer späteren Arbeit haben dann Krüß und Moraht[51]) ihre Versuche wiederholt und die Richtigkeit von Magnaninis Resultaten zugegeben. Später haben auch Rosenheim und Cohn[88]) die Behauptung von Magnanini bestätigt und auch gezeigt, daß die Verbindung von Krüß und Moraht überhaupt nicht existiert.

Einen viel interessanteren Fall haben wir im Fuchsin, da sich hier die Dissoziationstheorie rechnerisch bestätigen läßt. Vierordts*) Zahlen sind wie folgt:

| No. | Gehalt in mgr pro 1 *cc* | $\varepsilon$ | $A$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,01449 | 1,8281 | 0,007926 |
| 2 | 0,007246 | 0,9281 | 0,007807 |
| 3 | 0,003623 | 0,4710 | 0,007692 |
| 4 | 0,001812 | 0,2441 | 0,007423 (?) |
| 5 | 0,0009058 | 0,1188 | 0,007624 |
| 6 | 0,0004529 | 0,0591 | 0,007663 |

Bei den Werten der vierten Zeile ($c = 0{,}001812$) scheint ein Druckfehler vorzuliegen. Abgesehen hiervon zeigen die $A$-Werte eine deutliche Abnahme bei steigender Verdünnung. Nun ist das Fuchsin des Handels das salzsaure Salz der Rosanilinbase, welche selbst farblos und in Wasser fast unlöslich ist, und kann man daher annehmen, daß es in Lösung dissoziiert und daß die Farbe durch das Ion bedingt wird. Demzufolge muß auch $A$ nach Schluß 1 (siehe Teil I) bei steigender Verdünnung abnehmen. Aber auch die Abnahme ist eine solche, wie man aus der Theorie erwarten würde.

Gehen wir von der oben abgeleiteten Gleichung aus:

$$\frac{\varepsilon^2}{\frac{k^2}{v} - \varepsilon k} = K,$$

und vergleichen wir die Werte von $\varepsilon$ für 2 Konzentrationen $c_1$ und $c_2$, so haben wir, wenn wir $\frac{1}{v} = c_1$ resp. $c_2$ setzen

*) L. c. S. 102.

$$\frac{\varepsilon_1^2}{k^2 c_1 - \varepsilon_1 k} = K \text{ und } \frac{\varepsilon_2^2}{k^2 c_2 - \varepsilon_2 k} = K,$$

woraus

$$\frac{\varepsilon_1^2}{k(kc_1 - \varepsilon_1)} = \frac{\varepsilon_2^2}{k(kc_2 - \varepsilon_2)}$$

d. h.

$$\frac{kc_1 - \varepsilon_1}{kc_2 - \varepsilon_2} = \left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right]^2.$$

Durch Aufzeichnung der $\varepsilon$-Werte gegen die $c$-Werte in eine Kurve kann man sich leicht überzeugen, daß die Resultate der Versuche, welche mit 1, 2, 3 und 5 in der Tabelle bezeichnet, auf eine Kurve passen, während 4 und 6 sehr abweichen.

Aus je zweien der Versuche 1, 2, 3 und 5 läßt sich $k$, welches konstant sein soll, berechnen.

Bei Ausführung der Berechnung hat Ref.[116]) folgende $k$-Werte erhalten:

| | |
|---|---|
| Aus 1 und 2 | $k = 130{,}1$, |
| „ 2 und 3 | $k = 131{,}8$, |
| „ 3 und 5 | $k = 131{,}6$. |

Die Übereinstimmung muß als eine vortreffliche bezeichnet werden und wir können daraus schließen:

1. daß die Farbe des Fuchsins durch ein Ion bedingt wird,

2. daß die abgeleitete Gleichung die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Verdünnung wiedergibt, und daß demgemäß die Ostwaldsche Gleichung auf die Lichtabsorption angewendet werden kann, und

3. daß die Versuche von Vierordt exakt ausgeführt sind.

Der absolute $k$-Wert hängt natürlich von den Einheiten ab, was aber bei der vergleichenden Berechnung nicht in Betracht kommt. Bemerkenswert ist noch, daß die konzentrierteste Lösung nur 1 gr-Mol in ca. 23,000 $l$ enthält, und daß ferner, da unsere Gleichung gilt, auch hier noch die Dissoziation sich verfolgen läßt, obgleich sie bei solchen ungeheuren Verdünnungen und in Anbetracht der Tatsache, daß wir es hier mit einem Chlorid zu tun haben, so gut wie vollständig sein muß.

Die übrigen älteren Arbeiten wollen wir kürzer besprechen, da sie eine eingehende Beachtung kaum beanspruchen können.

Settegast[96]) fand, daß beim Kaliumchromat und Bichromat das Absorptionsverhältnis mit steigender Verdünnung zunimmt, so z. B.

für $K_2CrO_4$ bei einem $CrO_3$-Gehalt von 0,05012 ist $A = 0,06840$
„ „ „ „ „ 0,00668 „ $A = 0,07131$
Für $K_2Cr_2O_7$ „ „ „ „ „ 0,002506 „ $A = 0,00343$
„ „ „ „ „ 0,000401 „ $A = 0,00372$

Ferner fand er, daß $K_2Cr_2O_7$ dasselbe Spektrum liefert wie Chromsäure, was auch Sabatier[93]) bestätigt hat, während $K_2CrO_4$ ein ganz anderes Spektrum liefert, und auch daß der Absorptionskoeffizient für $CrO_3$ berechnet in $K_2CrO_4$ größer war als in $K_2Cr_2O_7$ und dieser wiederum größer als der für eine Lösung von $CrO_3$. Zu demselben Resultat gelangte Sabatier und sagt darüber, daß für $K_2CrO_4$ „l'absorption exercée par les solutions étendues est un peu plus grande, ce qui accuse une tres faible dissociation par la dilatation en potasse et bichromate“, also eine Hydrolyse. Dieselbe Erklärung lieferte Knoblauch, der folgende Gleichungen hierfür gibt:

$$2K_2CrO_4 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2KOH$$
$$K_2Cr_2O_7 + H_2O = K_2CrO_4 + H_2CrO_4.$$

Aus den Messungen von Walden[106]) über die Leitfähigkeit einer $K_2Cr_2O_7$-Lösung geht auch hervor, wie Ostwald[77]) gezeigt hat, daß in derselben Chromsäure enthalten ist. Man muß aber gleichzeitig schließen, daß das Ion der Chromsäure $Cr_2O_7$, und nicht $CrO_4$ ist. Denn erstens reagiert eine $K_2Cr_2O_7$-Lösung sauer und hat auch dieselbe Farbe wie eine Lösung von $CrO_3$. Dagegen reagiert eine $K_2CrO_4$-Lösung alkalisch, d. h. das Ion $CrO_4$ muß schwach sein. Ferner ist die $CrO_3$-Lösung ein guter Elektrizitätsleiter, welche Tatsache, zusammen mit Beobachtungen über die Gefrierpunktserniedrigung auch für das Ion $Cr_2O_7''$ spricht. Es wäre also die zweite Gleichung besser so zu schreiben:

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2O = 2KOH + H_2CrO_7.$$

An den Chromaten hat Soret[97]) noch Beobachtungen angestellt. Er fand dabei, daß die Chromate von $K$, $Na$ und $NH_4$, sowie die Bichromate von $K$ und $NH_4$ dasselbe Spektrum lieferten wie die Chromsäure, was aber kaum richtig sein kann, da wir mit verschiedenen Ionen hier zu tun haben. Übrigens glaubte schon viel früher Gladstone[27]) dasselbe gefunden zu haben.

Settegast untersuchte noch eine Lösung von Diphenylamin in $H_2SO_4$, der verschiedene Mengen $HNO_3$ zugesetzt wurden und fand ein ähnliches Verhalten wie bei den Chromaten. Auch Lösungen von Uranoxydulsulfat wurden untersucht, doch waren hier große Schwankungen vorhanden, was durch die komplizierte Natur der Uranlösungen, wie wir weiter unten sehen werden, bedingt werden kann.

Hesse[34]) fand eine vollkommene Bestätigung des Beerschen Gesetzes an Cyaninlösungen, wenn er statt des Bunsenschen den Cauchyschen Extinktionskoeffizienten benutzte. Ebenso dachte Pulfrich[85]) das Gesetz an alkoholischen Cyanin- und wässrigen $KMnO_4$-Lösungen bestätigt zu haben. Indessen würde man diesen Schluß kaum zu ziehen wagen aus den angegebenen Zahlen, oder es wären die Versuchsfehler sehr groß. Ketteler und Pulfrich[43]) fanden, wieder mit einer Lösung von Cyanin in Alkohol arbeitend, daß „die Extinktionskoeffizienten einer Farbstofflösung sehr genau dem Farbstoffgehalt proportional sind". Die Versuchsresultate berechtigen mehr zu diesem Schluß, als die von Pulfrich allein erhaltenen, aber immerhin ist die Proportionalität nicht besonders auffallend.

Walter[107]) fand, daß bei fluoreszierenden Körpern das Beersche Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen gilt und wollte die Abweichungen auf den allmählichen Zerfall komplexer Moleküle in einfache Moleküle beim Verdünnen zurückführen. Böhlendorff[9]) hat jedoch gezeigt, daß die beobachteten Tatsachen durch „rein physiologische Faktoren" ihre Erklärung finden. *)

C. v. Noorden[74]) untersuchte Lösungen von Oxyhämoglobin, wobei $A$ nicht konstant blieb, sondern sich gemäß der Dissoziationstheorie änderte, und dasselbe Resultat erhielt dann Marshall**) für Kohlenoxydhämoglobin. Hüfner[41]) konnte diese Schlüsse nicht bestätigen, doch scheinen seine Versuche nicht besonders exakt gewesen zu sein.

Wir sind nun etwa in die Zeit gelangt, wo die Dissoziationstheorie ernstlich angenommen wurde, und die späteren Arbeiten, die sich mit dem Beerschen Gesetz beschäftigen, ziehen auch gleichzeitig die Dissoziation mit in Betracht; sie sollen demnach weiter unten besprochen werden.

Bevor wir jedoch diesen Abschnitt verlassen, möge noch der Inhalt einer älteren, aus dem Jahre 1873 stammenden Arbeit von Hiebendaal[40]) kurz wiedergegeben werden.

Hiebendaal untersuchte den Einfluß der Konzentration sowie der Temperatur, des Lösungsmittels und der Gegenwart fremder Körper auf die Absorptionsspektren einer großen Reihe Salze. Die Arbeit enthält viele Einzelheiten, auf die wir aber nicht näher eingehen können. Was nun den Einfluß der Konzentration betrifft, so findet Hiebendaal,

*) Vgl. noch E. Wiedemann.[108])

**) Die Versuche finden sich in dem Buch von G. und H. Krüß, S. 211, sowie die von v. Noorden auf S. 209 wiedergegeben.

daß das Beersche Gesetz, welches er scheinbar Melde zuschreibt, zum Teil gilt, zum Teil auch nicht. In den meisten Fällen fand er, daß bei steigender Verdünnung die Absorption stärker abnahm als bei einer entsprechenden Änderung in der Schichtenlänge. Und während in den meisten Fällen nur die Intensität der Absorption und nicht deren Charakter sich änderte, gab es doch Fälle, z. B. die Chromsalze, in denen auch der ganze Charakter des Spektrums eine Änderung erlitt. Diese Veränderungen erklärt Hiebendaal durch das Entstehen neuer Moleküle beim Verdünnen, und zwar in folgenden Worten*): „Door den invloed der verdunning door mittel van water zou men kunnen veronderstellen dat dissociatie plaats had gehad, dat hierdoor andere stoffen in oplossing gekomen waren, en dus een ander spectrum kon outstaan als dat vóór de verdunning". Die Dissoziation, von der hier die Rede ist, bedeutet wohl den Zerfall komplexer Moleküle in einfachere, da Hiebendaal an eine Dissoziation in Ionen wohl kaum gedacht haben kann.

### 3. Die Dissoziationstheorie in ihrer Anwendung auf die Lichtabsorption.

Die Arrheniussche Theorie auf die Lichtabsorption angewendet, führt etwa zu folgenden Schlüssen:

1. die Spektren verdünnter Lösungen derselben Base mit verschiedenen Säuren resp. derselben Säure mit verschiedenen Basen sind Ionenspektren und demnach identisch;

2. bei konzentrierten Lösungen sind die Spektren verschieden, da wir es hier mit den undissoziierten Molekülen zu tun haben;

3. das Beersche Gesetz gilt im allgemeinen nicht, wie schon oben auseinandergesetzt wurde.

Es handelt sich also größtenteils um die Änderungen, welche die Spektren beim Verdünnen aufweisen, sowie um die Spektren verschiedener Salze derselben Säure resp. Base.

Die erste Arbeit, die unsere Aufmerksamkeit verdient, ist die aus dem Jahre 1857 stammende von Gladstone.[27]) Die Einzelheiten dieser Abhandlung, sowie die der älteren Beobachter, können wir übergehen, da sie alle an dem Mangel leiden, daß die Beobachtungen mit dem Auge gemacht wurden, und daher keine große Genauigkeit beanspruchen können, besonders auch von qualitativer Natur sind. Sie sind schon ziemlich ausführlich von Rudorf und Kayser behandelt und darum

*) L. c. S. 88.

soll hier auf diese Zusammenstellungen verwiesen werden. Gladstone schließt seine Abhandlung mit folgenden Worten, obgleich die von ihm aufgestellte Regel nur als eine erste Annäherung gelten soll. „When an acid and a base combine, each of which has a different influence on the rays of light, a solution of the resulting salt will transmit only those rays which are not absorbed by either, or, in other words, which are transmitted by both.“ Oeffinger[75]) untersuchte verschiedene Uransalze beider Oxydationsstufen und fand, daß, obgleich zwischen den verschiedenen Salzen jeder Oxydationsstufe keine großen Unterschiede bestehen, eine völlige Identität nie vorhanden war. Die größte Differenz zeigte das Weinsäuredoppelsalz des Uranoxyds, da aber hier sicher das Uran in einem Komplexion sitzt, so ist diese Tatsache nicht weiter auffallend. Morton und Bolton[70]) haben dann an ca. 70 Uransalzen die Resultate im großen Ganzen bestätigt. Russell und Lapraik[92]) fanden das Entgegengesetzte. Sie schreiben: „Nine uranic salts, some organic, some inorganic, have been examined, and it has been found that all give the same spectrum. — The uranous salts give also in all cases examined a common spectrum —.“ Zahlen werden nicht angegeben, man kann sich daher kein Urteil machen, inwiefern diese Behauptungen berechtigt sind. Wir können bei dieser Gelegenheit noch kurz die Resultate von Knoblauch[44]) und Böhlendorff[8]) an den Uransalzen anführen. Knoblauch untersuchte Uranchlorid, -nitrat und -acetat, und fand, daß das Spektrum des Chlorids dem des Acetats ähnlich war, aber daß beide Unterschiede gegen das des Nitrats aufweisen. Ferner blieb das Spektrum des Nitrats beim Verdünnen konstant, während dies bei den anderen zwei Salzen nicht der Fall war. Böhlendorff untersuchte das Nitrat, Sulfat, Acetat und Oxalat des Uranyls und kam zu folgenden Schlüssen:

1. „Es hat den Anschein, als wenn die Spektren aller Uranylsalze bei genügender Verdünnung der letzteren sich einem einheitlichen Spektrum zu nähern suchen —.“

2. „Bei den Salzen mit starken Säuren ($H_2SO_4$ und $HNO_3$) ist das Spektrum der konzentrierten Lösung dem der verdünntesten ähnlich, während die Salze mit schwächeren Säuren [$(COOH)_2$ und besonders $CH_3 \cdot COOH$] beim Verdünnen wesentlich andere Spektren lieferten.“

Aus diesen wenigen Angaben sieht man schon, wie außerordentlich verschieden die Resultate verschiedener Forscher ausfallen und obgleich besonders die Uransalze durch ihre charakteristische Absorptionsspektren zur genaueren Untersuchung und Prüfung der Lösungstheorie

geeignet scheinen, ist dies doch insofern illusorisch, als aus dem bis jetzt über den Zustand der Uransalze in Lösung Bekannten hervorgeht, daß diese Frage außerordentlich kompliziert ist. Eine eingehende Untersuchung über diese Salze vom physikalisch-chemischen Standpunkt hat Dittrich[16]) geliefert. Für die Leitfähigkeiten wurden folgende Werte erhalten.

| $\nu =$ | | 4 | 8 | 2048 | 4096 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | Nitrat . . . . | 74,09 | 81,42 | 140,7 | 151,8 |
| | Chlorid . . . | 74,94 | 83,76 | 149,5 | 164,3 |
| | Acetat . . . . | 6,42 | 8,00 | 46,53 | 58,01 |

Es zeigte sich 1. daß bei steigender Verdünnung, Nitrat und Chlorid sich einem ähnlichen Wert nähern, 2. daß alle Uransalze hydrolytisch gespalten werden und 3. daß die Dissoziation sehr wahrscheinlich eine stufenweise ist, wie z. B.

$$UO_2\,(NO_3)_2 = UO_2\,(NO_3)^{\cdot} + NO_3{}' = UO_2{}^{\cdot\cdot} + 2\,(NO_3{}').$$

Die Hydrolyse der Uransalze wurde schon von Knoblauch bemerkt. Sie geht auch daraus hervor, daß nach einiger Zeit ein Niederschlag sich abzuscheiden beginnt. Ley[57]) hat dann gezeigt, daß die Hydrolyse in einer verdünnten Lösung von $\nu = 1024$ des Urannitrats etwa 5,9 Proz. beträgt.

Aus dem Gesagten geht ohne Zweifel hervor, daß das Verhalten der Uransalze in Lösung ein sehr verwickeltes ist und daß demgemäß eine sichere Prüfung der Theorie an diesen Salzen kaum zu erreichen ist. Jedenfalls müssen dann noch viele Messungen gemacht werden, denn die vorhandenen sind kaum zu diesem Zwecke zu gebrauchen.

Ein ähnliches Urteil müssen wir auch über die Chromsalze fällen. Die physikalisch-chemischen Verhältnisse sind eben noch zu unbekannt. Die Resultate der Untersuchungen von Erhard[22]), Lapraik[55]), Knoblauch[44]) und Böhlendorff[8]) müssen daher nur kurz angegeben werden.

Erhard fand, daß Ammonium- und Kaliumalaun dasselbe Spektrum wie das Chromsulfat besitzen. Nach den Untersuchungen von Baubigny und Péchard[4]) sind ja bekanntlich diese Alaune in Lösung zum großen Teil schon gespalten. Chromchlorid und -nitrat hatten ein ähnliches, aber keineswegs identisches Spektrum. Das Oxalsäurechromoxydkalium war dagegen ganz anders, was aber nicht weiter auffallend zu sein braucht, da in dieser Verbindung kein $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion, sondern das komplexe Anion $Cr\,(C_2O_4)_3{}'''$ vorhanden ist.

Lapraik untersuchte das Chromoxalat, sowie die Chromdoppel-

oxalate. Letztere Salze zeigten stets dasselbe Spektrum, dasjenige des einfachen Oxalats war dagegen anders. Lösungen von Chromhydroxyd in verschiedenen Fettsäuren ergaben auch unter sich ähnliche Spektren. Diese Arbeit enthält also jedenfalls nichts, was direkt gegen die Dissoziationstheorie spricht.

Knoblauch untersuchte Chromchlorid, -sulfat, -nitrat, -acetat, -oxalat und -alaun, sowie Kaliumchromoxalat. Seine Resultate sind kurz folgende. Ausgenommen dasjenige des Doppeloxalats, sind die Spektren einigermaßen ähnlich, aber nicht identisch. Bei dem Verdünnen war stets ein Verblassen der Streifen, sowie eine Zunahme der Absorption nach dem violetten Ende hin zu bemerken. Knoblauch meinte, daß diese Resultate eine genügende Erklärung durch Hydrolyse, die ja sicher vorhanden ist, und das so entstehende kolloidale Hydroxyd finden. Ohne vergleichende physikalisch-chemische Messungen kann man jedoch gar nichts Bestimmtes sagen.

Böhlendorff untersuchte auch einige Chromsalze, fand keine Identität und bemerkt besonders folgendes: „Trotz der beim Chromacetat und -oxalat erreichten ganz bedeutenden Verdünnungen lagen die Absorptionsbanden, worauf ich besonders hinweisen möchte, nicht übereinstimmend.“

Wenn wir somit die durch ihre charakteristischen Absorptionsspektren gekennzeichneten und demnach für unsere Frage anscheinend besonders brauchbaren und wichtigen Uran- und Chromverbindungen so kurz behandelt haben, so geschieht dies, wie oben gesagt, einzig und allein aus dem Grunde, weil unsere Kenntnisse über den Zustand dieser Salze in Lösung sehr mangelhaft sind und daher sich so gut wie nichts sagen läßt, ob die Dissoziationstheorie durch sie bestätigt wird oder nicht. Dadurch können wir auch den Arbeiten, welche von diesem Mangel frei sind, mehr Raum widmen.*)

Die Kobaltsalze kommen weiter unten zur Besprechung, jetzt wollen wir noch kurz die ausführlichen Abhandlungen von Knoblauch und Böhlendorff im Zusammenhang besprechen.

Böhlendorff wollte prüfen 1. das Beersche Gesetz und 2. die Dissoziationstheorie und seine Arbeit ist wohl die erste, die nach der Aufstellung der Dissoziationstheorie gemacht wurde, welche speziell unser Thema behandelt. Zu bemerken ist, daß die Beobachtungen mit dem Auge gemacht wurden und daß sie sich sämtlich auf die Lage

---

*) Auch Etard[23]) hat Beobachtungen an den Chromsalzen ausgeführt, aus welchen er zu einem ähnlichen Schluß wie Walter gekommen ist.

der Spektren beziehen. Quantitative Messungen über die Intensität der Absorption sind nicht ausgeführt. Bei allen Versuchen wurde das Produkt aus Konzentration und Schichtenlänge konstant gehalten. Untersucht wurden folgende Substanzen: Fluoreszeïnsaures-Ammonium, Magdalarot in Alkohol, rotes Blutlaugensalz, verschiedene Chrom-, Kupfer-, Uran-, Kobalt- und Eosinsalze, Kaliumpermanganat, -chromat und -bichromat, Pikrinsäure und Chlorophyll. Auf die Einzelheiten der Abhandlung kann verzichtet werden. Die Resultate sind kurz folgende:

1. das Beersche Gesetz gilt nicht für alle Substanzen;

2. die Dissoziationstheorie gilt nicht aus folgenden Gründen:

a) Substanzen, die Bandenspektren liefern. „Entweder ändert sich das Spektrum beim Verdünnen gar nicht (z. B. beim übermangansauren Kalium) oder es tritt Verschiebung der Banden ein (z. B. bei einem Teile der Uransalze), oder Verminderung der Zahl derselben mit oder ohne Verschiebung (z. B. beim Kobaltchlorid), oder endlich die ursprünglichen Banden verschwinden und es treten andere statt deren auf (z. B. bei einem anderen Teile der Uransalze).“

b) Substanzen, die Spektren mit totaler Absorption liefern. „Auch hier ändert sich entweder nichts (z. B. bei manchen Kupfersalzen) oder es tritt ein Vor- oder Zurückgehen der Absorption ein (z. B. beim Fluoreszeïn). Dort hingegen, wo in der konzentrierten Lösung der einzelnen Serien sich keine Banden im Spektrum zeigen, erscheinen diese — in den von mir untersuchten Lösungen — selbst beim größten Verdünnen nicht.“ Letzterer Passus dürfte ohne eine weitere Auseinandersetzung nicht ganz klar sein. Er stammt wohl aus dem folgenden Satz, den Böhlendorff in der Einleitung zu seiner Arbeit niedergelegt hat. Falls Dissoziation stattfindet, „so müßte sich dies dadurch zu erkennen geben, daß die Spektren einerseits beim Verdünnen sich fortgesetzt ändern und sich eventuell mehr und mehr denjenigen der Gase nähern, d. h. sich in Linienspektren zu verwandeln suchen, und andererseits müßten alle Salze, welche aus einer und derselben farbigen Base, aber verschiedenen farblosen Säuren — oder umgekehrt — bestehen, bei genügender Verdünnung ein und dasselbe Spektrum liefern.“ Der zweite Teil ist natürlich richtig, wenn die Dissoziation normal verläuft, wir wissen aber, daß bei den Chrom- und Uransalzen dies nicht der Fall ist. Die Kupfersalze, die Eosinsalze und die Kobaltsalze, sowie die Pikrinsäure kommen weiter unten zur ausführlichen Besprechung. Bemerkt sei aber gleich an dieser Stelle, daß Böhlendorff sowie viele andere nach ihm, die Möglichkeit, daß das

Ion fast dieselbe Lichtabsorption ausüben könnte, wie das undissoziierte Molekül, gar nicht berücksichtigt hat.

Der erste Teil des obigen Satzes ist natürlich ganz verkehrt. Weder Ostwald, noch irgendein anderer Anhänger der Dissoziationstheorie hat dies je behauptet; es ist auch nicht einmal wahrscheinlich. Übrigens ist bis in allerletzter Zeit gar nicht bekannt gewesen, daß das Spektrum eines glühenden Dampfes, z. B. *Na*, durch Ionen bedingt wird. Das hat dann Stark in genialer Weise bewiesen. Er hat z. B. definitiv gezeigt aus Beobachtungen an dem Dopplereffekt in den Kanalstrahlen, daß es das positive Natriumion ist, welches die Linien der Hauptserie bedingt. Soviel en passant, am Schluß dieses Berichtes soll die Frage eingehender behandelt werden. Böhlendorff sagt selbst über seine Resultate, daß sie „keineswegs den Anspruch erheben können und wollen, als ein völlig erschöpfendes Material zur Lösung der Dissoziationsfrage angesehen zu werden". Daß ist auch richtig und demgemäß wollen wir uns nicht länger damit aufhalten. Sehr ausführliche Untersuchungen hat Knoblauch[44]) gemacht an Lösungen von sehr verschiedenen Konzentrationen, auch aber unter Beibehaltung der Konstanz des Produktes — Konz. $\times$ Sch.-Länge. Er fand dabei, daß die so erhaltenen Spektren zum größten Teil sich vollständig gleich zeigten, woraus er auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes und die Unzulänglichkeit der Dissoziationstheorie schloß, was er mit folgenden Worten zum Ausdruck brachte: — „das Beersche Absorptionsgesetz besitzt für Lösungen mancher Salze innerhalb sehr weiter Konzentrationsintervalle Gültigkeit; es zeigte sich bestätigt, selbst wenn der dem Salzgehalt der Lösung entsprechende Gasdruck von $^1/_{3\,800\,000}$ Atm. bis zu 25 Atm. anstieg. — Die scheinbaren Abweichungen von dem Gesetze sind auf chemische oder physikalische Änderungen des Lösungsmittels zurückzuführen." Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der von ihm untersuchten Lösungen wieder.

Die Resultate an den Uran- und Chromsalzen sind schon oben angegeben worden. Die Beobachtungen an den Eosinsalzen brauchen nicht angeführt zu werden, da Ostwald[80]) später gezeigt hat, daß bei den ungeheuren Verdünnungen die Verunreinigungen des Lösungsmittels schon einen beträchtlichen Einfluß ausüben, obgleich Knoblauch meinte, daß „Verunreinigungen (des Lösungsmittels) auf das Absorptionsspektrum nichts ausmachen". Wie irrtümlich eine solche Behauptung sein kann, werden wir weiter unten bei der Besprechung von Magnaninis und Wagners Untersuchungen kennen lernen. Bei der Pikrinsäure, sowie beim Kupfersulfat und beim Kaliumferrocyanid, hat

| Substanz | $c_1 : c_2$ | 1 g Molekül in | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. Pikrinsäure . . . . | 1 : 6600 | 24,6 | bezw. | 162 000 l |
| 2. Kaliumchromat . . | 1 : 17 390 | 0,24 | „ | 4230 „ |
| 3. „ -bichromat . | 1 : 18 500 | 2 | „ | 37 000 „ |
| 4. „ -ferricyanid . | 1 : 6865 | 0,4 | „ | 2747 „ |
| 5. Kupfersulfat . . . | 1 : 879 | 0,37 | „ | 325 „ |
| 6. Chromchlorid . . . | 1 : 6666 | 0,18 | „ | 1200 „ |
| 7. „ -sulfat . . . | 1 : 866 | 2,6 | „ | 2250 „ |
| 8. „ -nitrat . . . | 1 : 2500 | 1,1 | „ | 2750 „ |
| 9. „ -acetat . . . | 1 : 6861 | 1,1 | „ | 7630 „ |
| 10. „ -oxalat . . . | 1 : 2495 | 1,5 | „ | 3784 „ |
| 11. „ -alaun . . . | 1 : 1356 | 1,2 | „ | 1659 „ |
| 12. Kaliumchromoxalat. | 1 : 6788 | 0,92 | „ | 6250 „ |
| 13. Urannitrat . . . . | 1 : 3428 | 0,44 | „ | 1516 „ |
| 14. „ -acetat. . . . | 1 : 446 | 7,3 | „ | 3256 „ |
| 15. „ -chlorid . . . | 1 : 2500 | 0,53 | „ | 1337 „ |
| 16. Natriumeosin . . . | 1 : 18 250 | 1384 | „ | $25,3 \times 10^6$ „ |
| 17. Kalium- „ . . . | 1 : 16 350 | 1523 | „ | $25,2 \times 10^6$ „ |
| 18. Eosin . . . . . . | 1 : 6557 | 4049 | „ | $26,6 \times 10^6$ „ |
| 19. Silbereosin . . . . | 1 : 6579 | 4399 | „ | $28,9 \times 10^6$ „ |
| 20. Aluminiumeosin . . | 1 : 6557 | 2160 | „ | $14,2 \times 10^6$ „ |
| 21. Kupfer- „ . . | 1 : 16 540 | 1612 | „ | $26,6 \times 10^6$ „ |

er eine völlige Bestätigung des Beerschen Gesetzes gefunden und meinte demnach, daß die Dissoziationstheorie auf die Lichtabsorption nicht anwendbar sei. Ostwald[79]) hat diese Schlußfolgerungen einer scharfen und durchaus berechtigten Kritik unterworfen. Er sagte darüber, daß bei diesen Substanzen das Molekül eine ähnliche Absorption wie das Ion besitzen könnte oder auch, daß die Absorption der Moleküle gegen die der Ionen klein sein könnte. Es müßte dann die Dissoziation schon eine weit vorgeschrittene sein; dies trifft auch wahrscheinlich bei der Pikrinsäure zu, denn die Leitfähigkeitswerte dafür sind wie folgt:

$$\nu = 32 \quad 64 \quad 128 \quad 256 \quad 512 \quad 1024$$
$$\mu = 317{,}6 \quad 331{,}5 \quad 341{,}8 \quad 350{,}5 \quad 356{,}4 \quad 360{,}5$$

Bei Kupfersulfat und Kaliumferricyanid ist jedoch die erste Erklärung wahrscheinlicher, da die Dissoziation in diesen Fällen nicht soweit vor sich gegangen ist. Ist das so, dann beweisen die Beobachtungen nichts, weder für noch gegen die Theorie. Übrigens hat Ewan*) gezeigt, daß bei Anwendung größerer Vorsichtsmaßregeln das Spektrum des Kupfersulfats doch nicht unverändert bleibt.

*) s. w. u.

Obgleich sich eigentlich gar nichts gegen die Annahme einer ähnlichen Absorption für Molekül und Ion vorbringen läßt, scheint sie Kayser*) sehr unsympathisch zu sein. Er schreibt hierüber, daß: „wenn dies der Fall ist, wozu dient dann die ganze Untersuchung? Sie kann dann offenbar keinen Beweis weder für noch gegen die Dissoziationstheorie liefern. Daß außerdem die verschiedenen *Cu*-Salze in festem Zustand bekanntlich durchaus nicht die gleiche Farbe haben, woher tritt diese beim Lösen auf?“ Hierauf muß man aber sofort erwidern, um Ostwald gerecht zu werden, daß das Beersche Gesetz weit weniger für die anderen Kupfersalze, besonders Chlorid und Bromid, gültig ist als für Sulfat, und daß Ostwald eigentlich nur die obige Annahme auf das Sulfat angewendet hat. Auf die Frage: „Wozu dient dann die ganze Untersuchung?“, kann geantwortet werden, daß sie denselben Zweck hat wie alle anderen Untersuchungen, denn ohne sie hätte man überhaupt nichts gewußt.

Wir kommen nun zu den Arbeiten von Ewan[24, 25, 26]), die Kayser nur ganz kurz angeführt hat, die aber eine weit eingehendere Betrachtung verdienen.

Gearbeitet wurde mit einem Vierordtschen Doppelspaltspektralphotometer unter sorgfältiger Anwendung von parallelem Licht, denn Ewan hat gefunden, daß es sehr wichtig ist, das eintretende Licht parallel zu haben, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will, worauf die früheren Beobachter meistens nicht genügende Sorgfalt verwendet haben. Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Werte des Extinktionskoeffizienten.

| Stelle im Spektrum | $CuSO_4$ | | $CuCl_2$ | | | $Cu(NO_3)_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 Äq. | 0,28 Äq. | 4 Äq. | 2 Äq. | 0,4 Äq. | 4 Äq. | 0,35 Äq. |
| 627,7—599,4 | 1,89 | 1,79 | — | 1,86 | 1,92 | — | 1,96 |
| 599,4—574,2 | 3,85 | 3,41 | 3,86 | 3,55 | 3,74 | — | 3,77 |
| 574,2—551,6 | 6,66 | 6,81 | 6,84 | 6,68 | 6,88 | 5,68 | 6,09 |
| 551,6—534,1 | 12,95 | 12,65 | 13,95 | 13,41 | 13,19 | 11,46 | 11,99 |
| 534,1—518,2 | 23,51 | 22,05 | 27,20 | 25,33 | 23,99 | 21,83 | 23,56 |
| 518,2—502,3 | 45,63 | 40,45 | 53,70 | 46,20 | 42,69 | 37,80 | 46,17 |
| 502,3—488,3 | 89,97 | 82,73 | 73,92 | 85,26 | 77,87 | 67,52 | 92,57 |
| 488,3—474,6 | 181,9 | 143,2 | 43,24 | 120,4 | 135,2 | 106,9 | — |
| 474,6—462,8 | 316,9 | — | 23,29 | 107,0 | — | 155,8 | — |
| 462,8—452,2 | 485,2 | — | 11,03 | 64,99 | — | 168,4 | — |
| 452,2—443,1 | 595,8 | — | 6,26 | 36,20 | — | 180,8 | — |
| 443,1—434,2 | 523,0 | — | — | 31,25 | — | 160,6 | — |
| 434,2—427,0 | 516,7 | — | — | 14,00 | — | 143,2 | — |

*) l. c. S. 114.

In dieser ersten Arbeit[24]) wurden nur die drei Kupfersalze Sulfat, Chlorid und Nitrat untersucht und aus den angeführten Zahlen geht hervor, daß 1. das Kupfersulfatspektrum nicht ganz konstant bleibt, 2. die Spektren der konzentrierten Lösungen der drei Salze erheblich verschieden sind, aber 3. daß sie sich beim Verdünnen mehr ähneln.

Die Werte für die Dissoziation sind wie folgt:

| | | |
|---|---|---|
| $CuSO_4$ | 2,38 Äq., | $\alpha = 15{,}3$ Proz. |
| | 0,2856 Äq., | $\alpha = 31{,}7$ „ |
| $Cu(NO_3)_2$ | 0,3552 Äq., | $\alpha = 65{,}8$ „ |
| $CuCl_2$ | 0,4189 Äq., | $\alpha = 63{,}4$ „ |

doch sind die Unterschiede zwischen den Spektren nicht genügend, um den Einfluß der Dissoziation definitiv konstatieren zu können.

Die zweite Abhandlung[25]) enthält nur eine Zusammenfassung der Resultate, welche ausführlich in der dritten[26]) angegeben sind. Wir können sie daher zusammen besprechen. Zur Untersuchung gelangten die drei oben angeführten Kupfersalze, sowie noch Bromid und Acetat, das Dinitrophenol nebst seinen Kalium- und Ammoniumsalzen, sowie noch Lösungen von kolloidalem Eisenhydroxyd.

Er fand, daß bei den Kupfersalzen die Verdünnung (natürlich kamen ganz konzentrierte Lösungen, die, z. B. beim Chlorid und Bromid, nicht blau sind, nicht in Betracht) wenig Einfluß auf die Lichtabsorption ausübt; ferner daß verdünnte Lösungen (0,003—0,004 g Mol pro 1 l) von Sulfat, Nitrat, Chlorid und Bromid sich fast gleich zeigen, während Acetat von derselben Konzentration verhältnismäßig mehr Licht absorbiert. Dieser Unterschied verschwindet jedoch bei noch weiterer Verdünnung.

Die gesamten Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

In der Tabelle sind die Konzentrationen in g-Mol pro 1 l angegeben. Die bei dem Sulfat, Chlorid und Nitrat angegebenen Werte für die höheren Konzentrationen entstammen der ersten Arbeit. In der Spalte 9 sind die Mittelwerte der Extinktionskoeffizienten, aus denen der 4 Salze berechnet, angegeben, um den Vergleich mit den Werten für Acetat zu erleichtern; zu bemerken ist noch, daß die Extinktionskoeffizienten sich auf eine Schichtenlänge von 1 cm und eine Konzentration von 1 g-Mol pro 1 l beziehen, d. h. aus dem beobachteten Extinktionskoeffizient $\varepsilon'$ wird der angeführte $\varepsilon$ berechnet nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon'}{c\,l}.$$

Die Abweichungen beim Acetat sind auffallend und können bedingt werden entweder durch eine geringere Dissoziation oder durch Hydro-

| Salz | $Cu SO_4$ | | $Cu Cl_2$ | | $Cu(NO_3)_2$ | | $Cu Br_2$ | Mittelwert für $Cu$-Salze | $Cu(OOC.CH_3)_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Konz. | 0,00373 | 0,14 | 0,00397 | 0,2 | 0,00447 | 0,175 | 0,00445 | | 0,003748 | 0,0007144 |
| $\lambda$ = 650 | 2,831 | — | 2,790 | — | 2,730 | — | 2,737 | 2,772 | — | 4,412 |
| 640 | 2,288 | — | 2,272 | — | 2,282 | — | 2,284 | 2,281 | — | 3,625 |
| 630 | 1,844 | — | 1,879 | — | 1,915 | — | 1,972 | 1,902 | 4,359 | 2,785 |
| 613,5 | 1,305 | 1,117 | 1,305 | 1,042 | 1,235 | 1,020 | 1,367 | 1,303 | 3,119 | 1,450 |
| 586,8 | 0,362 | 0,586 | 0,623 | 0,535 | 0,607 | 0,531 | 0,640 | 0,623 | 1,535 | 0,735 |
| 562,9 | 0,310 | 0,294 | 0,310 | 0,281 | 0,302 | 0,328 | 0,291 | 0,303 | 0,712 | 0,470 |
| 542,8 | 0,158 | 0,158 | 0,158 | 0,152 | 0,141 | 0,167 | 0,158 | — | — | — |
| 526,2 | 0,080 | 0,091 | 0,080 | 0,083 | 0,073 | 0,085 | 0,083 | — | — | — |
| 510,3 | — | — | — | — | 0,036 | 0,043 | 0,039 | — | — | — |
| 495,3 | — | — | — | — | 0,021 | 0,022 | 0,020 | — | — | — |
| 481,5 | — | — | — | — | 0,009 | — | 0,009 | — | — | — |

lyse. Letztere Annahme ist jedoch unhaltbar, weil die Differenz dann bei steigender Verdünnung größer werden müßte und ferner müßte dann ein Zusatz von Essigsäure durch Zurückdrängung der Hydrolyse das Spektrum den anderen mehr ähnlich machen. Beide Schlüsse werden durch den Versuch nicht bestätigt, daher kann die Hydrolyseerklärung nicht richtig sein, obgleich eine geringe Hydrolyse vorhanden sein muß, da die Lösungen sauer reagieren, aber nur schwach. Ewan führt dann einige Leitfähigkeitsbestimmungen von van't Hoff an, aus welchen sich folgende Werte für den Dissoziationsgrad und die Dissoziationskonstante berechnen lassen.

| $v$ | $\alpha$ | $K$ |
|---|---|---|
| 4,06 | 14,18 Proz. | 0,0058 |
| 2 × 4,06 | 19,27 „ | 0,0057 |
| 4 × 4,06 | 26,58 „ | 0,0059 |
| 8 × 4,06 | 34,46 „ | 0,0057 |
| 16 × 4,06 | 43,48 „ | 0,0052 |
| 32 × 4,06 | 53,51 „ | 0,0047 |
| 64 × 4,06 | 64,47 „ | 0,0045 |
| 128 × 4,06 | 72,57 „ | 0,0037 |

Das Verhalten der $K$-Werte entspricht dem für zweibasische Säuren, worauf man auf eine stufenweise Dissoziation, etwa nach der Gleichung

$$CuAc_2 \longrightarrow CuAc^{\cdot} + Ac' \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2(Ac'),$$

schließen kann.

Für die Konzentrationen $c = 0{,}003748$ und $c = 0{,}0007144$ berechnen sich die $\alpha$-Werte zu 65 Proz. resp. 85 Proz., während beim Nitrat, z. B. schon bei $c = 0{,}3552$, die Dissoziation fast 66 Proz. beträgt.

Aus dem Gesagten darf man wohl annehmen, daß die größere Lichtabsorption des Acetats größtenteils durch die geringere Dissoziation bedingt wird. Einen ähnlichen stufenweisen Zerfall wie beim Acetat nimmt Ewan auch für das Chlorid an, also:

$$CuCl_2 \longrightarrow CuCl^{\cdot} + Cl' \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2(Cl').$$

Im großen Ganzen kann man sagen, daß die Versuche von Ewan an den Kupfersalzen keinen Widerspruch gegen die Dissoziationstheorie aufweisen. Man kann auch nicht behaupten, daß sie einen glänzenden Beweis für die Theorie liefern, da, ausgenommen das Acetat, die Veränderungen, welche beim Verdünnen eintreten, nicht groß genug sind, um über den Verlauf der Dissoziation viel Aufschluß zu geben. Einen direkten Beweis für die Theorie hat aber Ewan in dem Verhalten des 1·2·4-Dinitrophenols und seinen Kalium- und Ammoniumsalzen ge-

funden. Das Dinitrophenol löst sich in Benzol oder Äther zu einer fast farblosen Lösung, erst in längeren Schichten sieht man eine braungelbliche Farbe. Die alkoholische Lösung dagegen ist bedeutend mehr gelb gefärbt, während die wässrige Lösung eine hellgelbe Farbe besitzt. Zusatz von $KOH$ zu den alkoholischen und wäßrigen Lösungen vermehrt die Farbe, Zusatz von $HCl$ dagegen vermindert sie, so daß die Lösung fast farblos erscheint. Diese Tatsachen stehen mit der Theorie im Einklang, sie lassen sich aber noch quantitativ bestätigen.

Erstens hat Ewan gezeigt, daß die Absorption der undissoziierten Säure im Vergleich zu der des Ions vernachlässigt werden kann. Folgende Zahlen wurden für die Extinktionskoeffizienten erhalten.

| | Säure konz. = 0,001202 + $HCl$ = 0,2132 g-Mol | $K$-Salz | $NH_4$-Salz |
|---|---|---|---|
| $\lambda$ = 520 | 0,321 | 4,19 | 3,995 |
| 510 | 0,355 | 10,82 | 10,85 |
| 500 | 0,397 | 26,26 | 25,1 |
| 490 | 0,456 | 67,23 | 74,5 |
| 480 | 0,553 | 194,3 | 173,4 |
| 470 | 0,600 | 398,5 | 368,0 |
| 460 | 0,974 | — | — |
| 450 | 2,284 | — | — |

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das Kaliumsalz dasselbe Spektrum besitzt wie das Ammoniumsalz; die kleinen Unterschiede bei den kürzeren Wellenlängen sind wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen, da infolge der starken Absorption ein kleiner Fehler von großem Einfluß sein wird. Ferner zeigt die Tabelle sehr deutlich, daß die Lösung der Säure, zu der etwas Salzsäure zugesetzt wurde, um die Dissoziation zurückzudrängen, fast farblos ist. Unter diesen Umständen läßt sich die Dissoziation der Säure durch Bestimmung der Absorption ermitteln. Ewan erhielt folgende Werte.

| Konzentration | $\alpha$ ber. aus der Absorption | $\alpha$ ber. aus der Leitfähigkeit |
|---|---|---|
| 0,002886 | 0,1709 | 0,1532 |
| 0,001581 | 0,2309 | 0,2010 |
| 0,0007905 | 0,2509 | 0,2715 |
| 0,000395 | 0.3588 | 0.3600 |
| 0,0001581 | 0,4470 | 0,5018 |
| 0,00001581 | 0,9187 | 0,8539 |

Die $\alpha$-Werte der letzten Spalte wurden aus den Messungen von Buder*) berechnet. Die Übereinstimmung der aus der Lichtabsorption berechneten Werte mit den aus der Leitfähigkeit berechneten, muß als eine gute bezeichnet werden, wodurch sich eine weitere Stütze für die Dissoziationstheorie ergibt. Die Versuche mit kolloidalem Eisenoxydhydrat führten zu keinem Ergebnis, da je nach der Darstellungsweise ganz verschiedene Resultate erzielt wurden.

Wir kommen nun zu der Arbeit von Ostwald[80]), in der ca. 300 Salze zur Untersuchung gelangten. Die Spektren wurden durch Okular- sowie photographische Messungen verglichen und für jede Salzgruppe war die Verdünnung dieselbe, und zwar von einer solchen Größe, daß die Dissoziation schon ziemlich vollständig gewesen sein mußte. Die folgende Tabelle, die der schon erwähnten Monographie des Ref. S. 57 entnommen ist, gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der untersuchten Salze verschiedener Basen mit demselben gefärbten Säureanion.

Ferner wurden untersucht die Verbindungen folgender gefärbter Farbstoffkationen: $p$-Rosanilin (5600), Anilinviolett (0,113) (5200), Chrysoidin und Chrysanilin (1060) mit den Anionen folgender Säuren: Lävulinsäure, Essigsäure, Chlorsäure, Benzoësäure, Salzsäure, Sulfanilsäure, Salpetersäure, Phtalamidessigsäure, Buttersäure, Phenylpropionsäure, Unterschwefelsäure, Trichlormilchsäure, Glykolsäure, Phtalanilsäure, Überchlorsäure, Salizylsäure, Monochloressigsäure, Milchsäure, $o$-Nitrobenzoësäure und Schwefelsäure.

Aus diesen ganz außergewöhnlich zahlreichen Beobachtungen kam Ostwald zu dem Schluß, daß „die Spektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigem Ion identisch sind“. Er schließt dann seine Abhandlung mit folgenden Worten: „Ich habe geglaubt, mich vorläufig mit dem Studium von etwa 300 Fällen begnügen zu können, da dieselben die Frage, ob Salze mit einem und demselben farbigen Ion in verdünnten Lösungen verschiedene oder gleiche Spektra zeigen, einstimmig im letzteren Sinne entschieden haben.“

Abweichungen konnten fast immer durch Hydrolyse erklärt werden, da sie durch Zufügen von $Ba(OH)_2$ resp. der betreffenden Säure, wodurch die Hydrolyse zurückgedrängt wurde, aufgehoben werden konnten. Zu bemerken ist, daß Böhlendorff[8]) und Knoblauch[44]), sowie auch Krüß[47]) zu einem anderen Resultat bezüglich der Eosinsalze gekommen sind, wofür eine befriedigende Erklärung noch aussteht. Die Beobachtungen an den Permanganaten sind dann von Pflüger[83]) und von

*) Zeitschr. phys. Chem. 6, 298, 1890.

Tabellarische Übersicht der von Ostwald untersuchten Salze.

| Säure | Schichtendicke in cm | Verdünnung in Litern pro 1 g Mol. | Base | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Li* | *Na* | *K* | *Cs* | $NH_4$ | *Mg* | *Zn* | *Cd* | *Ba* | *Al* | *Mn* | *Ni* | *Ca* | *Cu* | *Bz* | *Me* | *Dip* | *Tri* | *Hy* | *Pip* |
| Übermangan | 0,308 | 500 | X | X | X | | X | X | X | X | X | X | | X | X | X | | | | | | |
| Fluoreszeïn | 0,113 | 4080 | X | X | X | | X | X | X | X | X | | X | X | X | | | | | | | |
| Eosin (blau) | | 500<br>1000 | X | X | X | | X | X | X | X | | X | X | X | X | X | | | | | | |
| Eosin (gelb) | | 500<br>1000 | X | X | X | | X | X | X | X | | X | X | X | X | X | | | | | | |
| Jodeosin | | 500<br>1000 | X | X | X | | X | X | X | X | X | X | X | X | X | | | | | | | |
| Dinitrofluoreszeïn | 0,158 | 5300 | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Tetrabromorcin | | 1040 | X | X | X | X | | X | | | X | | | | | | | X | | | | X |
| Rosol | | 2600 | X | X | X | | | | X | X | | | X | X | X | X | X | X | | | | |
| Diazoresorcin | 0,31 | 2600 | X | X | X | X | X | X | X | X | X | | X | X | X | X | X | X | | X | | X |
| Diazoresorufin | | 2600 | X | X | X | X | X | X | X | X | X | | X | X | | | X | X | X | X | X | X |
| Chromoxal | | 330 | X | X | X | | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Safrosin | 0,31 | 2080 | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |

Bemerkungen zu der Tabelle.

Die mit einem X bezeichneten Salze wurden untersucht. Es bedeuten ferner: *Bz* = Benzylamin; *Dip* = Dipropylamin; *Hy* = Hydrazin; *Me* = Methylamin; *Tri* = Trimethylamin; *Pip* = Piperidin.

Vaillant[102]) bestätigt worden, doch hat sich dabei gezeigt, daß für diese auch das Beersche Gesetz gilt, worauf auf eine Gleichheit der Absorption für Ion und Molekül geschlossen werden kann. Demnach müßte man diese Versuchsreihe bei der Beurteilung der Frage über die Gültigkeit der Dissoziationstheorie ausschließen.

Wir können gleich an dieser Stelle die Abhandlung von Pflüger besprechen. Dieser benutzte eine Thermosäule statt des Fadenkreuzes und fand an 11 Permanganaten in verdünnten Lösungen, daß die Absorption genau dieselbe war, aber daß, wie gesagt, dasselbe auch für konzentrierte Lösungen der Fall war. Ferner fand er die Ostwaldschen Versuche an 7 Salzen des $p$-Rosanilins bestätigt. Konzentrierte Lösungen wurden in diesem Fall nicht untersucht.

Die nächsten Arbeiten, die unsere Aufmerksamkeit beanspruchen, sind eine Gruppe von Magnanini veröffentlichter Abhandlungen, sowie die zwei damit verknüpften von Wagner und Donnan, da hierbei eine der interessantesten Polemiken auf diesem Gebiet entstanden ist.

In seiner ersten Arbeit untersuchte Magnanini[60]) folgende Lösungen:

$N \cdot CuSO_4$
„ $+ 1$ Äq. $Na_2SO_4$
„ $+ 2$ „ $H_2SO_4$
$N \cdot Cu(NO_3)_2$
„ $+ 3$ Äq. $HNO_3$
„ $+ 1$ „ $KNO_3$
$N \cdot NiSO_4$
„ $+ 2$ Äq. $H_2SO_4$
$0{,}01\ N \cdot KMnO_4$
„ $+ 3$ Äq. $KCl$
$0{,}005\ N \cdot KMnO_4$
„ $+ 1{,}5$ Äq. $KCl$

$0{,}7\ N \cdot CuSO_4$
„ $+ 1$ Äq. $Na_2SO_4$
„ $+ 2$ „ $H_2SO_4$
$0{,}7\ N \cdot Cu(NO_3)_2$
„ $+ 3$ Äq. $HNO_3$
„ $+ 1$ „ $KNO_3$
$0{,}7\ N \cdot NiSO_4$
„ $+ 2$ Äq. $H_2SO_4$
$0{,}008\ N \cdot KMnO_4$
„ $+ 2{,}2$ Äq. $KCl$
$0{,}004\ N \cdot KMnO_4$
„ $+ 1{,}2$ Äq. $KCl$

Es stellte sich dabei heraus, daß jede Gruppe dieselbe Absorption zeigte, obgleich durch Zufügen von Salzen die Dissoziation zurückgedrängt wurde. Daher kam Magnanini zu dem Schlusse, daß die Farbe von der Dissoziation unabhängig sei, einem Schluß, der jedoch nicht notwendig ist, denn man kann annehmen, daß Ion und Molekül dieselbe Absorption zeigen, wie Ostwald[81]) in seinem Referat bemerkt hat. Magnanini hat eben unglückliche Beispiele gewählt und daher hat er, um seine Behauptung zu unterstützen, weitere Versuche[61]) angestellt, und zwar mit der Violursäure und ihren $Na$-, $K$- und $NH_4$-

Salzen. Nach einigen Mißerfolgen ist es ihm gelungen, eine farblose Lösung der Säure, die 1 g-Mol in 256 l Wasser enthielt, darzustellen.

Aus Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen der Säure, sowie des Kaliumsalzes, für die folgende Werte erhalten wurden, ließ sich die Dissoziation der Säure in der betreffenden Lösung zu ca. 8 Proz. berechnen.

Violursäure.

| $\nu$ | $\mu$ | $\alpha$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 10,3 | 2,90 Proz. | 0,00270 |
| 64 | 14,5 | 4,08 „ | 0,00271 |
| 128 | 20,4 | 5,75 „ | 0,00274 |
| 256 | 28,6 | 8,06 „ | 0,00276 |
| 512 | 39,2 | 11,0 „ | 0,00277 |
| $\infty$ | 355. | | Mittel 0,00272 |

Kaliumviolurat.

| $\nu$ | $\mu$ |
|---|---|
| 40 | 73,6 |
| 80 | 76,6 |
| 160 | 78,3 |
| 320 | 79,7 |
| 640 | 81,0 |
| 1280 | 83,0 |
| $\infty$ | 84,0 |

Hieraus berechnen sich folgende Beweglichkeiten: $K^{\cdot}$-Ion = 61 Violursäure$'$-Ion = 23.

Die Messungen am Kaliumviolurat waren natürlich notwendig, um die Beweglichkeit des Anions und daraus die Molekularleitfähigkeit der Säure für unendliche Verdünnung zu berechnen.

Da also die Dissoziation der Säure schon ca. 8 Proz. betrug und die Lösung farblos war, schloß Magnanini daraus, daß das Anion auch farblos sei. Dagegen waren die Lösungen der Salze stark rotviolett gefärbt, so daß scheinbar die Farbe dem undissoziierten Salzmolekül zugeschrieben werden mußte. Demgemäß müßte die Farbe beim Verdünnen abnehmen, was aber nicht der Fall war. Photometrische Messungen zeigten dann, daß alle drei Salze dieselbe Absorption besaßen, wie aus folgenden Zahlen hervorgehen soll:

| | $\nu$ | $\varepsilon$ | $\nu$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|
| $K$-Salz | 50 | 0,4785 | 50 | 0,1404 |
| | 100 | 0,2315 | | |
| $Na$-Salz | 50 | 0,4721 | 50 | 0,1357 |
| | 100 | 0,2290 | | |
| $NH_4$-Salz | 50 | 0,5162 | 50 | 0,1432 |
| | 100 | 0,2471 | | |
| | für $\lambda = 592,8 - 605,8$, | | für $\lambda = 636,2 - 623,8$. | |

($\nu$ = Verdünnung, $\varepsilon$ = Extinktionskoeffizient).

Ferner fand er, daß eine Zufügung von $KNO_3$ oder $NaNO_3$, wodurch die Dissoziation von 89 Proz. auf 64 Proz. vermindert wurde, die Lichtabsorption nicht änderte, während sie nach der Theorie viel stärker hätte sein sollen. Nun zeigte aber Wagner[105]), daß diese Beobachtungen nicht richtig seien. Durch Anwendung von besonders reinem Wasser, dessen Leitfähigkeit nur $2—3 \times 10^{-8}$ betrug, konnte er keine farblose Lösung der Säure erhalten, also ist die Farbe der Salzlösungen doch durch das Ion bedingt. Er zeigte noch, daß die Schichtenlängen der Lösungen, die die gleiche Absorption ausübten, umgekehrt proportional der Dissoziationsgrade waren.

Z. B. wurden 10 cc einer Säurelösung von $\nu = 30{,}86$ mit $NaOH$ neutralisiert und auf 250 cc verdünnt. Für diese Lösung war demnach $\nu = 965$ und die Dissoziation ca. 97 Proz., während die Säure mit $\nu = 30{,}86$ nur 3,2 Proz. Ionen enthielt.

Das Verhältnis der Ionenkonzentrationen war also:

$$c_1 : c_2 = 3{,}2 : \frac{97{,}7}{25}$$
$$= 82{,}04 : 100.$$

Die Schichtenlängen waren 100 : 80,31. Wenn man die Farbe der Säurelösung einer etwaigen Auflösung von Alkali aus dem Glas zuschreiben wollte, so hätte die Lösung an Alkali ca. $^1/_{1200}$-n sein müssen, was ausgeschlossen war.

Ferner hat Wagner zwei Säurelösungen von $\nu = 34{,}12$ und $\nu = 136{,}9$ miteinander verglichen.

Für diese Lösungen betrugen die $\alpha$-Werte

für $\nu = 34{,}12, \quad \alpha = 3{,}07$ Proz.
$\nu = 136{,}9, \quad \alpha = 5{,}99$ Proz.,

d. h. 49,8 : 100, während die Schichtenlängen 100 : 53 betrugen.

Durch Zufügen von Säure wurde die Absorption vermindert, was durch die Zurückdrängung der Dissoziation zu erwarten ist.

Die Dissoziationstheorie hat demnach durch die Wagnerschen Untersuchungen eine recht gute Bestätigung gefunden.

In einer zweiten Arbeit hat dann Magnanini in Gemeinschaft mit Bentivoglio[65]) weitere Versuche angestellt, diesmal an den Alkalisalzen der Chromoxalsäure. Die Absorptionskoeffizienten der Lösungen erwiesen sich als gleich und änderten sich durch Verdünnung nicht, was wieder gegen die Theorie sprechen sollte, obgleich dies aus der schon öfters angeführten Erklärung von Ostwald nicht notwendig ist. Daß die Chromoxalate in verdünnten Lösungen dasselbe Spektrum liefern, wurde schon von Ostwald[80]) und dann von Lapraik[55]) ge-

funden und da nun nach den Versuchen von Magnanini und Bentivoglio konzentrierte Lösungen (20—25 Proz. Salzgehalt) auch dasselbe Spektrum geben, so sind diese Salze als Beweis für die Dissoziationstheorie auch unbrauchbar.

Ein ähnliches Resultat zeigten noch verschiedene Chromsulfocyanate[62]), d. h. sie gaben in verdünnten und konzentrierten Lösungen, nach Magnaninis Untersuchungen dasselbe Spektrum.

Magnanini[63]) hat dann in einer weiteren Abhandlung diese Versuche an den Chromoxalaten und Chromsulfocyanaten zusammengestellt, und gleichzeitig bemerkt, daß äquivalente Lösungen von Chromsulfat und -fluorid nicht dasselbe Spektrum liefern.

Nachdem er dann die Versuche an der Violursäure wiederholt hat[64]) und die Resultate von Wagner dadurch bestätigt fand, gab er seine früheren Ansichten auf und wurde von jetzt an ein eifriger Anhänger der Dissoziationstheorie, wofür er noch zwei schöne qualitative Beweise brachte, und zwar durch:

1. Das Isonitrosodiketohydrinden $\left(C_6 H_4 \left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle CNO \cdot H\right)$, ein gelber Körper, dessen wäßrige Lösung, in der, wie aus Leitfähigkeitsmessungen gezeigt wurde, die Dissoziation sehr gering ist, auch gelb ist, während die alkalische Lösung, dessen Farbe durch das Ion bedingt wird, rot ist. Durch steigende Verdünnung der Säurelösung macht sich auch die Farbe des Ions mehr geltend.

2. Den Ethylester der Dichlorchinonmalonsäure

$$(C_6 Cl_2 \{[(C_2H_5)_2\, OOC]_2\, C \cdot H\}\, O_2).$$

Das feste Salz ist auch gelb und in kaltem Wasser fast unlöslich. In heißem Wasser ist es etwas löslicher und zwar mit blauer Farbe. Beim Erkalten wird die Lösung wieder farblos und der Ester scheidet sich wieder aus. In Alkalien ist der Körper mit blauer Farbe leicht löslich, das Ion ist also blau.

Immerhin blieb die erste Beobachtung von Magnanini, daß die Lösung der Säure farblos sei, unerklärt, bis Guinchard[31]) darauf aufmerksam machte, daß es vielleicht zwei Modifikationen der Violursäure geben könnte, von denen die eine, die er als Pseudoviolursäure auffaßt, farblose, während die andere, die wahre Violursäure, farbige Lösungen liefern dürfte, was auch später Magnanini[66]) selbst zugab in einer gemeinschaftlich mit Zunino verfaßten Abhandlung, in der er gleichzeitig einen ganz anderen Beweis für die Anwendbarkeit der Theorie auf die Lichtabsorption brachte.

Hat man zwei Lösungen, in diesem Falle die Violursäure und die p-Oxybenzoësäure, mit einem gemeinsamen Ion, deren Konzentrationen so gewählt sind, daß die Dissoziation für beide denselben Betrag hat, so wird durch Mischung dieser beiden Lösungen der Dissoziationsgrad nicht geändert. Das hat sich auch an der Lichtabsorption bestätigt. Das Spektrum des Gemisches war demjenigen der Violursäurelösung gleich.

Kehren wir wieder zu der Abhandlung von Guinchard[31]) zurück. Dieser bestätigte nochmals die Beobachtung von Wagner, daß die reinste Violursäure sich in dem reinsten Wasser mit einer tief violetten Farbe löst. Diese violette Lösung ändert ihre Farbe mit der Temperatur, indem die Farbe bei steigender Temperatur tiefer wird, um dann beim Abkühlen wieder heller zu werden, so daß die Auflösung von Alkali aus dem Glas nichts damit zu tun haben kann. Der Grund hierfür ist, daß die Dissoziation mit steigender Temperatur vermehrt wird (gewöhnlich ist das Umgekehrte der Fall), wie folgende Werte für die Dissoziationskonstante zeigen. Diese beträgt

bei $T = 0^0$ C, $K = 0{,}00144$
„ $T = 25^0$ C, $K = 0{,}00273$
„ $T = 35{,}5^0$ C, $K = 0{,}00333$

Vergleicht man diese Werte mit denen der Lävulinsäure, welche etwa gleich stark ist, so sieht man gleich, wie groß der Unterschied ist.

Für Lävulinsäure haben wir

bei $T = 0^0$ C, $K = 0{,}00211$
„ $T = 25^0$ C, $K = 0{,}00239$
„ $T = 35{,}5^0$ C, $K = 0{,}00229$

Übrigens meint Guinchard noch, daß die Dissoziation nicht die alleinige Ursache der Farbe sein kann, da die wasserfreien Alkalisalze auch stark gefärbt sind. Er meint, ebenso wie Kayser*), daß in diesen Salzen von einer Dissoziation keine Rede sein kann, was aber irrtümlich ist, denn es wird jetzt fast allgemein angenommen, daß auch feste Körper dissoziiert sind. Das Nähere hierüber lese man in der vortrefflichen Monographie von Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Teil III, S. 289—311. Es sei hierzu gleich bemerkt, daß ein Ausbleiben der Elektrizitätsleitung kein Beweis für die Abwesenheit von Ionen ist, da in den festen Körpern die Ionenreibung

*) l. c. S. 115.

ungeheuer groß sein muß. Steigende Temperatur vermindert die Reibung und geschmolzene Körper leiten schon sehr gut.

Eine recht überzeugende Arbeit hat Donnan [17]) ausgeführt. Sie beschäftigt sich auch mit der Violursäure und soll als Fortsetzung der Wagnerschen Versuche dienen. Kayser*) hat sie in vier Zeilen abgehandelt und wir wollen sie demgemäß an dieser Stelle ausführlicher besprechen. Die Messungen wurden mittels eines von ihm selbst entworfenen Kolorimeters ausgeführt, auf dessen Konstruktion jedoch nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Die Violursäurelösung, zu der Salzsäure zugefügt ist, ist fast farblos, außer wenn sie sehr konzentriert ist, wobei sie dann eine hellgelbe Farbe aufweist, d. h. die undissoziierte Säure ist farblos, was auch eine weitere Stütze dadurch erhält, daß die alkoholische Lösung auch farblos ist.

Zum Vergleich wurde eine $^1/_{1200}$-normal Natrium-Violurat-Lösung angewandt, in welcher die Dissoziation schon ca. 98,5 Proz. beträgt, und wo demgemäß die Farbe durch das Anion bedingt werden muß. Es wurde jedoch gezeigt durch Beobachtungen an einem Gemisch des Natriumsalzes mit Chlornatrium, daß der undissoziierte Körper eine etwas größere, aber immerhin fast die gleiche Absorption ausübt wie das Ion, demnach kann für diesen Zweck angenommen werden, daß die Dissoziation in der $^1/_{1200}$-normal-Lösung vollständig ist. Es wurden dann Lösungen der Säure verschiedener Konzentrationen mit der Vergleichslösung verglichen und daraus der Dissoziationsgrad berechnet. Die so erhaltenen Werte wurden mit denen aus Magnaninis [61]) Bestimmungen der Leitfähigkeit berechneten verglichen, und eine gute Übereinstimmung erhalten, wie folgende Tabelle beweist.

| Konzentration der Säure | $\alpha$ ber. aus der Absorption | $\alpha$ ber. aus der Leitfähigkeit |
|---|---|---|
| $^1/_{32}$-normal | 2,88 | 2,90 |
| $^1/_{64}$ " | 4,14 | 4,08 |
| $^1/_{128}$ " | 5,74 | 5,75 |
| $^1/_{256}$ " | 7,97 | 8,06 |

Ferner wurden untersucht Lösungsgemische von

1. Violursäure mit Salzsäure,
2. " " Paraoxybenzoësäure,
3. " " Lävulinsäure,
4. " " Essigsäure,

*) l. c. S. 115.

und in allen Fällen eine recht gute Übereinstimmung zwischen den aus der Absorption und den aus der Leitfähigkeit berechneten Werten erhalten. Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Die Spalte $c_1$ gibt an die Konzentration der Violursäure, die Spalte $c_2$ die Konzentration der zugefügten Säure. Die Spalte $\alpha$ gibt die aus der Leitfähigkeit und die Spalte $\alpha'$ die aus der Absorption berechnete Dissoziation der Violursäure.

| Säure | $c_1$ | $c_2$ | $\alpha$ | $\alpha'$ |
|---|---|---|---|---|
| Salzsäure | $^1/_{32}$-n | 0,0003952-n | 2,34 Proz. | 2,47 |
| | $^1/_{64}$-n | 0,0001976-n | 3,50 „ | 3,56 |
| | $^1/_{64}$-n | 0,0003952-n | 3,03 „ | 3,10 |
| Paraoxybenzoësäure | $^1/_{32}$-n | 0,005128-n | 2,73 „ | 2,71 |
| | $^1/_{64}$-n | 0,01064-n | 3,21 „ | 3,11 |
| | $^1/_{64}$-n | 0,005309-n | 3,59 „ | 3,53 |
| Lävulinsäure | $^1/_{64}$-n | 0,00591-n | 3,44 „ | 3,55 |
| | $^1/_{64}$-n | 0,01182-n | 3,05 „ | 3,14 |
| | $^1/_{128}$-n | 0,00591-n | 4,29 „ | 4,50 |
| Essigsäure | $^1/_{64}$-n | 0,0066-n | 3,62 „ | 3,55 |
| | $^1/_{64}$-n | 0,0132-n | 3,29 „ | 3,27 |
| | $^1/_{64}$-n | 0,0165-n | 3,15 „ | 3,10 |

Zu bemerken ist noch, daß die $\alpha$-Werte für Paraoxybenzoësäure und Lävulinsäure aus einer vereinfachten Formel berechnet wurden, während die für Essigsäure aus einer viel komplizierteren, aber theoretisch richtigeren Formel ermittelt wurden. Wendet man diese komplizierte Formel auf die anderen Säuren an, so wird die Übereinstimmung noch viel besser, wie folgende Zahlen für Lävulinsäure z. B. beweisen.

| $c_1$ | $c_2$ | $\alpha$ | $\alpha$ (korr.) | $\alpha'$ |
|---|---|---|---|---|
| $^1/_{64}$-n | 0,00591-n | 3,44 | 3,58 | 3,55 |
| $^1/_{64}$-n | 0,01182-n | 3,05 | 3,16 | 3,14 |

Selbst der eifrigste Gegner der Dissoziationstheorie wird doch zugeben müssen, daß diese verschiedenen Versuche mit Violursäure eine recht gute Bestätigung der Theorie liefern.

Ehe wir zur Besprechung der Arbeiten von Hartley und von Liveing, welche Kayser als die Hauptarbeiten gegen die Dissoziationstheorie auffaßt, und die damit verknüpften Abhandlungen von Aufrecht, Langlet und Helen Schaeffer übergehen, mögen erst zwei von Müller und von Grünbaum angeführt werden.

Müller[71]) stellte seine Versuche mit Kupfer- und Nickelsalzen an und kam dabei zu folgenden Resultaten:

Für Kupfersulfat gilt das Beersche Gesetz, was auch schon von vielen anderen Forschern gefunden wurde, und dasselbe bezieht sich auch auf Kupferchlorat. Für das Nitrat und Acetat gilt das Gesetz im blauen Teil des Spektrums, aber nicht im roten Teil. Für Bromid und Chlorid gilt das Gesetz nicht, das Absorptionsverhältnis bleibt bei steigender Verdünnung nicht konstant. Das Bromid zeigt größere Abweichungen als das Chlorid, doch strebt der Molekularextinktionskoeffizient (d. h. das Absorptionsverhältnis) einem konstanten Grenzwert zu, welcher derselbe ist wie der für Kupfersulfat.

Für Nickelsulfat und -nitrat gilt das Gesetz, für Chlorid, Bromid, Acetat und Chlorat dagegen nicht, und während bei den zwei letztgenannten Salzen die Abweichungen klein sind, sind sie beim Bromid und beim Chlorid beträchtlich größer.

Ferner fand er, daß die Lichtabsorption derjenigen Salze, für welche das Beersche Gesetz gilt, durch Temperatursteigerung nicht geändert wird, während bei den anderen eine Änderung zu konstatieren war. Das stimmt sehr gut mit der Ostwaldschen Annahme überein, daß die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes auf eine große Ähnlichkeit zwischen der Absorption des Ions und der des Moleküls zurückzuführen ist.

Grünbaum[115]) untersuchte mit einem von Martens und ihm[68]) gebauten Kolorimeter Kupfersulfat, Kaliumchromat und -bichromat und die Dinitro-$\alpha$-Naphtolsäure. Seine Messungen am Kupfersulfat stimmen mit denen von Ewan, unter der Annahme, daß das Beersche Gesetz gilt, recht gut überein, wie folgende Zahlen beweisen.

| Spektralgebiet | Extinktionskoeffizient | |
|---|---|---|
| | Grünbaum | Ewan |
| $\lambda$ 488,3—474,6 | 0,0066 | 0,0068 |
| $\lambda$ 502,3—488,3 | 0,0125 | 0,0137 |
| $\lambda$ 518,2—502,3 | 0,0241 | 0,0262 |
| $\lambda$ 534,1—518,2 | 0,0500 | 0,526 |
| $\lambda$ 551,6—534,1 | 0,095 | 0,093 |
| $\lambda$ 574,2—551,6 | 0,185 | 0,184 |
| $\lambda$ 599,4—574,2 | 0,380 | 0,318 |
| $\lambda$ 627,7—599,4 | 0,782 | 0,648 |

Die Abweichungen bei den größeren Wellenlängen sind auf die

große Absorption und deren Änderung mit der Wellenlänge zurückzuführen.

Ferner fand er, daß der Extinktionskoeffizient von der Schichtenlänge nicht unabhängig ist, und während beim Kupfersulfat, Kaliumbichromat und Dinitro-$\alpha$-Naphtolsäure die Unterschiede klein sind, werden sie beim Kaliumchromat ganz beträchtlich.

Folgende Tabelle für letzteres Salz dürfte dies erläutern.

Kaliumchromat. $c = 0{,}1855$ g-Mol pro 1 l.

| λ | Schichtenlängen in cm | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 25 | 12 | 5 | 2 | 1 |
| 492 | | | | 0,790 | 0,828 |
| 501 | | | 0,315 | 0,329 | |
| 509 | | 0,120 | 0,124 | | |
| 521 | 0,261 | 0,283 | | | |

Die Messungen wurden hauptsächlich angestellt, um die Brauchbarkeit des Kolorimeters zu prüfen und interessieren uns daher weiter nicht.

Zu erwähnen ist noch eine die Kupfersalze betreffende Abhandlung von Byk.[12]) Er findet, daß äquivalente Lösungen von Kupfersulfat, -chlorid und -bromid verschiedene Absorption im Ultraviolett ausüben, daß aber diese Unterschiede bei steigender Verdünnung verschwinden, was mit der Dissoziationstheorie im Einklang steht.

Wir haben somit fast alle, aber jedenfalls die wichtigeren Abhandlungen, welche den Einfluß der Konzentration auf die Lichtabsorption behandeln, mit Ausnahme der schon erwähnten Arbeiten von Liveing u. a. und Hartley, angeführt und aus dem Gesagten geht wohl hervor, daß im allgemeinen keine Widersprüche gegen die Dissoziationstheorie vorhanden sind. Die Kobaltsalze, sowie die Arbeit von Vaillant, sollen weiter unten besprochen werden, zunächst gehen wir zu den Arbeiten an den seltenen Erden über.

Die ausführliche Literatur findet sich im dritten Band des Kayserschen Handbuchs S. 427—431 zusammengestellt. Eine kleinere Zusammenstellung findet man noch bei dem vortrefflichen Artikel von R. J. Meyer über die seltenen Erden in dem vor kurzem erschienenen Band III, 1. Abteilung des von Abegg herausgegebenen Handbuchs der anorganischen Chemie. Die älteren Arbeiten enthalten für unser Thema kaum etwas Brauchbares und wir wollen sofort die Arbeit von Liveing[55]) besprechen, deren Resultate folgende sind.

Die Beobachtungen sind an den Didym- und Erbiumsalzen ausgeführt. Die angewandten Didymsalze waren nach Liveings Angaben nicht ganz frei von Yttrium, jedoch frei von Lanthan, da aber die Trennung von Neodym und Praseodym nicht vorgenommen wurde, so ist diese Behauptung, wie Langlet[54]) richtig hervorhebt, sicher falsch. Die Erbiumsalze sollen auch rein gewesen sein, aber auch hier zeigte Langlet, daß dies nicht zutrifft und daß sie zweifellos mehr Yttria als Erbia enthielten. Langlet sagt noch hierüber: „Dieser Umstand ist, wie ich später zeigen werde, nicht ohne Einfluß auf die Lage der Streifen."

Die Beobachtungen wurden gemacht bei Konstanterhaltung des Produkts — Konzentration $\times$ Schichtenlänge — und es wurde gefunden, daß bei jeder Salzgruppe

1. die Spektren der verdünnten Lösungen identisch seien;

2. das Sulfat und Chlorid bei allen Konzentrationen dasselbe Spektrum lieferten;

3. das Nitrat ein etwas anderes Spektrum zeigte, aber daß die Unterschiede beim Verdünnen geringer werden.

Dann wurde noch der Einfluß eines Säurezusatzes, wodurch die Dissoziation hätte zurückgedrängt werden müssen, untersucht, wobei sich herausstellte, daß die Didymsalze fast keine Änderung aufweisen, während beim Erbium die Banden intensiver erschienen und zwar so, daß die Banden welche beim Nitrat etwas diffuser erschienen als beim Chlorid, diese Erscheinung noch stärker zeigten bei Säurezusatz. Dieser Effekt nahm jedoch mit steigender Verdünnung ab. Ferner wurde noch der Einfluß der Temperatur, sowie des Lösungsmittels untersucht, doch sollen die so gewonnenen Resultate in den betreffenden Kapiteln angeführt werden.

Purvis[86]) hat dann weitere Beobachtungen an noch verdünnteren Lösungen angestellt, aber vermutlich mit demselben Material, welches Liveing zu Gebote stand, da die Arbeiten aus demselben Laboratorium stammen und die von ihm gewonnenen Resultate führt er mit folgenden Worten an.

„These experiments, therefore, seem to prove:

1. that the absorption bands of highly concentrated solutions of the chlorides of Didymium and Erbium are not altered when these solutions are highly diluted;

2. that the absorption bands of highly concentrated solutions of the nitrates of Didymium and Erbium are considerably less diffuse when these solutions are highly diluted;

3. that the absorption bands of concentrated and diluted solutions of the chlorides of Didymium and Erbium are precisely similar to those observed in diluted solutions of the nitrates of these earths."

Diese Resultate stimmen somit mit den von Liveing erhaltenen überein, was auch zu erwarten ist. Die Identität der Spektren der verdünnten Lösungen spricht zugunsten der Dissoziationstheorie, die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes dagegen soll ihr widersprechen. Ostwald[82]) hat in seinem Referat über diese Arbeit betont, daß der Widerspruch eigentlich nicht besteht, wenn man die von ihm öfters gemachte Annahme in Betracht zieht.

Es möge noch der Grund angegeben werden, weshalb die Arbeit von Liveing vom Referenten in seiner erwähnten Monographie nicht angeführt wurde. Die Proceedings and Transactions of the Cambridge Philosophical Society waren ihm zu der Zeit nicht zugänglich. Das Referat der Arbeit von Purvis in dem Chemischen Centralblatt erschien während der Drucklegung und die Arbeit wurde noch im Anhang erwähnt. Dagegen sind ihm die Resultate der Arbeit von Liveing leider bis nach Erscheinen von Kaysers Handbuch unbekannt geblieben.

Die Arbeit von Aufrecht[3]) besitzt zwei große Vorteile, 1. indem ein einheitliches Material zur Untersuchung gelangte — Praseodymsalze —, und 2. indem wertvolle physikalisch-chemische Messungen über Leitfähigkeiten und Gefrierpunkterniedrigungen ausgeführt wurden. Sie besitzt aber den ebenso großen Nachteil, daß nur optische Bestimmungen mit dem Okular gemacht wurden, wodurch die Angaben über die erhaltenen Spektren sehr unexakt, wenn nicht ganz wertlos, sein müssen. Er schließt seine Abhandlung mit den Worten:

„Es lassen sich also im allgemeinen Beziehungen zwischen Lichtabsorption und elektrolytischer Dissoziation konstatieren, wenn sich auch im einzelnen ein vollständiger Parallelismus zwischen optischem und osmotischem Verhalten nicht erkennen läßt."

Aber wie gesagt sind die optischen Bestimmungen so unexakt, daß es sich nicht lohnt näher auf diese Abhandlung einzugehen.

Ein solcher Einwand läßt sich dagegen bei der Arbeit von Langlet[54]) nicht anführen, da die Spektren photographisch fixiert wurden. Wir wollen auch deshalb auf diese Abhandlung etwas näher eingehen.

Zuerst kritisiert der Verfasser die Arbeiten von Liveing und Purvis, sowohl den experimentellen wie den theoretischen Teil und geht sodann zu der Arbeit von Aufrecht über, wobei er bemerkt, daß der eine Beweis den Aufrecht für die Theorie anführt, nämlich das

Konstantwerden der Breite der Absorptionsbanden bei hinreichender Verdünnung illusorisch ist, da eine solche Konstanz auch durch Verminderung der Schichtenlänge sich einstellt, und demgemäß die Erscheinung eine rein optische ist.

Langlets eigene Beobachtungen sind mit Sonnenlicht ausgeführt, was den Vorteil besitzt, daß es „eine genaue Superposition der Abdrücke gestattet, wodurch sehr geringe Verschiebungen der Absorptionsgrenzen auch dann wahrgenommen werden, wenn sie im gleichen Maße alle Grenzen betreffen". Liveing hatte künstliches Licht benutzt, bei welchem ein solcher Vergleich nicht ausgeführt werden kann. Dann hat Langlet noch sehr reines Praseodym und sehr reines Erbium zur Verfügung gehabt. Die Einzelheiten der sorgfältig ausgeführten Beobachtungen wiederzugeben würde zuviel Raum in Anspruch nehmen und da die gezogenen Schlüsse durchaus berechtigt sind, wollen wir uns damit begnügen, diese anzuführen. Diese Schlüsse sind dann wörtlich folgende.

1. „die wäßrigen Lösungen verschiedener Salze einer und derselben Erde welche hinreichend verdünnt sind, um das Salz größtenteils in Ionen zu spalten, haben bei gleicher optischer Dicke identische Absorptionsspektra;

2. das Spektrum einer hinreichend verdünnten Lösung ist ein Ionenspektrum;

3. das Beersche Gesetz ist für verdünnte Lösungen gültig;

4. für konzentrierte Lösungen gilt das Beersche Gesetz nicht, indem

5. Salze mit verschiedenen Säuren in konzentrierten Lösungen verschiedene Spektra haben, welche der undissoziierten Substanz gehören und beim Verdünnen in das gemeinsame Ionenspektrum übergehen;

6. alle Einflüsse, welche das Zurückgehen der elektrolytischen Dissoziation bewirken, rufen Änderungen in gleicher Richtung bei den Spektren hervor, Änderungen, welche bei verschiedenen Salzen verschieden sind;

7. Lösungen, welche die Metalle in der Gestalt komplexer Molekeln oder Ionen enthalten, geben sehr abweichende Spektra;

8. die Gegenwart farbloser Erden in großem Überschuß bewirkt durch Zurückdrängung der Dissoziation Veränderungen in den Spektren, welche besonders bei Nitratlösungen auch die relative Intensität der Streifen betreffen können." Dies erinnert sofort an die Untersuchungen von Urbain[101]) und von Marc[67]) über den Einfluß von fremden Substanzen auf die Phosphoreszenzspektra und an den Streit mit Crookes[14]) über die Existenz des Viktoriums.

Diese Arbeit liefert somit eine Bestätigung der Dissoziationstheorie. Zu bemerken ist noch, daß die seltenen Erden überhaupt starke Basen sind. Die Lösungen sind nicht hydrolytisch gespalten, was auch Aufrecht aus den Leitfähigkeitsmessungen gezeigt hat. Demnach sind die Salze auch schon in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen zum großen Teil in Ionen gespalten.

Auf demselben Gebiet ist vor ganz kurzer Zeit noch eine Abhandlung von Helen Schäffer[95]) erschienen, in der die Liveingsche Arbeit auch kritisiert wird. Es wurde gezeigt, daß wenn Liveing noch konzentriertere Lösungen angewandt und bei jeder Lösung auch noch eine Vergleichslösung mit photographiert hätte, so hätte er auch eine deutliche Verschiebung des Streifens bei den konzentriertesten Lösungen erkennen müssen, wie dies dann Helen Schäffer durch solche vergleichende photographische Aufnahmen mit Didymiumlösungen unzweideutig bewiesen hat. Ferner wurde gezeigt, daß das Spektrum der konzentrierten Lösung dem einer alkoholischen Lösung sehr ähnlich ist und Langlet hat 1. durch Leitfähigkeitsmessungen und 2. durch Beobachtungen der Siedepunktserhöhung gefunden, daß in alkoholischer Lösung die Praseodymsalze als undissoziierte Moleküle vorhanden sind. Die so erhaltenen Zahlen sind, wie folgt:

Die Leitfähigkeit einer $^1/_{10}$n-Lösung von $PrCl_3$ betrug $k = 0{,}000141$, demnach die molekulare Leitfähigkeit nur 1,41. Das aus den Beobachtungen der Siedepunktserhöhung berechnete Molekulargemisch unter Zugrundelegung des von Muthmann und Stützel[72]) für Äthylalkohol gefundenen Wertes 13,0 für die molekulare Erhöhung ergab 321, 312, 322,5, 323 während das wahre Molekulargewicht 326 ist. Im großen Ganzen scheinen daher die Beobachtungen an den seltenen Erden zugunsten der Dissoziationstheorie zu sprechen. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung sieht jedoch Kayser in der Arbeit von Schäffer einen Widerspruch gegen die Theorie, da in der theoretischen Erläuterung der Versuche zwei Ionenarten angenommen werden, von denen die eine ähnliche Absorption wie das Molekül ausüben soll, eine Annahme, die jedoch gar nicht notwendig ist.

Herr Prof. Kayser hatte noch die Güte dem Ref. brieflich die Resultate einer in seinem Laboratorium von Herrn Schäfer ausgeführten Arbeit mitzuteilen und ihm die Erlaubnis gegeben, diese Resultate im voraus an dieser Stelle mitzuteilen.

Untersucht wurden Lösungen der folgenden Neodymsalze: Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat, Phosphat, Karbonat und Laktat von einem Gehalt von 7—10 g pro 1 Liter, wobei aber noch auf die 50fache

Verdünnung gegangen war. In der dem Ref. zur Verfügung gestellten Tabelle, wurden die Absorptionsmaxima der verschiedenen Salze mit denen des Chlorids verglichen, woraus zu ersehen ist, daß bei allen Salzen einige der Chloridstreifen fehlen, während bei den anderen Streifen meistens eine Verschiebung gegen die Chloridstreifen gefunden war. Beim Nitrat und Sulfat sind die Verschiebungen klein und größtenteils innerhalb der Fehlergrenzen, beim Phosphat, Karbonat und Laktat dagegen beträchtlich. Ohne die näheren Details kann man sich jedoch schwerlich ein Urteil über diese Resultate bilden und es soll hier die bloße Mitteilung derselben genügen.

Zu erwähnen ist noch eine ältere Abhandlung von Muthmann und Stützel[72]) über diesen Gegenstand. Diese Forscher fanden bei dem Neodym erhebliche Unterschiede zwischen den Spektren des Nitrats, Chlorids, Karbonats, Acetats und Laktats und im allgemeinen stimmen deren Resultate mit den eben zitierten überein. Daß das Karbonat ein anderes Spektrum aufweisen soll, ist eigentlich gar nicht merkwürdig. Es handelt sich um das Karbonat in einem Überschuß von Alkalikarbonat gelöst. Die Lösung ist blau und enthält sicher das Neodym als einen anionischen Komplex, der auch wegen des großen Alkaliüberschusses wohl überhaupt nicht als Ion existiert. Die Lösung enthält demnach eine Verbindung etwa von der Formel $K_2 \cdot [Nd_2 (CO_3)_3] CO_3$ (vgl. Abegg, Hdb. d. anorg. Chem. III. 1. Abt. S. 281) und von Neodymionen kann kaum die Rede sein.

Endlich hat Rech[87]) den Einfluß der Konzentration auf die Lichtabsorption von Neodym- und Praseodymchlorid untersucht. Es wurde jedoch mit konstanter Schichtenlänge gearbeitet. Das Original war leider nicht zugänglich, daher muß eine Diskussion der gewonnenen Resultate ausbleiben.

Hartley[35]) sagt, ihm mache es gar keine Schwierigkeit, die Resultate von Muthmann und Stützel und die von anderen Forschern an den seltenen Erden überhaupt zu erklären, und zwar in folgenden Worten.*)

„From the point of view, which I have held for some years past, there is no difficulty whatever in accounting for these differences, for it is perfectly clear that the absorption spectra of such solutions are not derived from the metal alone or from the metallic oxide, but they are absolutely the property of the salt molecule as a whole. — While reserving my opinion upon the question of whether electrolytic

*) loc. cit. S. 293.

dissociation of salts in solution necessarily implies the complete decomposition of the salts into separate ions and a corresponding change in the spectra of the salts, I may remark that, at the present time, there is nothing in their spectra which can be regarded direct and conclusive evidence of this."

Hartley ist demnach Gegner der Dissoziationstheorie, er ist es auch von jeher gewesen. Die obigen Schlußfolgerungen sind jedoch offenbar nicht zutreffend, denn wie Langlet*) richtig hervorhebt, „wenn nicht die Ionen in einer Lösung, welche so gut wie nur solche enthält, die Absorption bewirken, was tut es dann? Nicht die undissoziierte Substanz, denn diese ändert ihre relative Menge sehr stark durch Konzentrationsänderungen, bei welchen das Beersche Gesetz noch streng gilt."

Verlassen wir also das Gebiet der seltenen Erden und gehen wir zu den Arbeiten über die ultraviolette Absorption der farblosen Körper über. Soret[97, 98] fand, daß alle Nitrate genau dieselbe Absorption im ultravioletten Spektralgebiet zeigen. Bei den Estern[99]) dagegen war diese Absorption nicht zu sehen, was aber zu erwarten ist, denn diese Körper geben eben keine $NO_3$-Ionen.

Daß die Endabsorption aller Nitrate bei $\lambda$ 340 anfängt, wurde dann von Droßbach[20]) an der Salpetersäure und den Nitraten von Kalium, Baryum, Aluminium und Mangan bestätigt. Dieser Forscher hat noch andere Substanzen untersucht und von seinen Resultaten wollen wir folgende herausgreifen.

$H_2SO_4$-, $K_2SO_4$-, $MnSO_4$- und $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen sind farblos, d. h. sie lassen noch Licht von der Wellenlänge $\lambda$ 230 so leicht wie Wasser hindurch. $FeSO_4$-Lösung und $CuSO_4$-Lösung absorbieren schon von $\lambda$ 394 resp. $\lambda$ 296 an und diese Absorption muß demnach dem Kation zugeschrieben werden. Farblos sind die Salzsäure und die Chloride von Natrium und Calcium, nicht farblos die Chloride von Baryum ($\lambda$ 236), Zink ($\lambda$ 290), Eisen (Ferri) ($\lambda$ 400), Nickel ($\lambda$ 400), Chrom ($\lambda$ 390) und Uran ($\lambda$ 400).

In einer zweiten Abhandlung[21]) kommen die Chloride der seltenen Erden, wobei die Präparate durch besondere Reinheit charakterisiert sind, in Betracht; doch brauchen wir diese Resultate nicht näher anzuführen.

Demmering[15]) untersuchte die Salze von Chlor, Brom und Jod und fand auch, daß die Chloride farblos sind.

*) loc. cit. S. 629.

Für Jodide sind die Resultate wie folgt. Für $v = 10$ geben $KI$, $NaI$ und $NH_4I$ identische Absorption, die Jodide der alkalischen Erden sind bei $v = 10$ nicht ganz so durchlässig. Bei $v = 20$ wird aber die Identität mit den Alkalien erreicht. Dasselbe gilt für die Jodsäure und deren Salze und für Bromide und Bromsäuresalze. Diese Arbeit unterstützt also die Dissoziationstheorie in dem Sinne, daß der Ostwaldsche Satz über die Identität der Spektra verdünnter Lösungen mit gleichfarbigem Ion bestätigt wurde.

Wir kommen jetzt zu den Arbeiten von Hartley, über die Salpetersäure und die Nitrate. Mit der Abhandlung über den Einfluß der Konzentration auf das Absorptionsspektrum der Säure[39]) brauchen wir uns nicht aufzuhalten, da bekanntlich nach neueren Beobachtungen die physikalisch-chemischen Verhältnisse in diesem Falle sehr verwickelt sind. Bemerkt möge nur werden, daß von der Dichte 1,127 ab, der charakteristische Absorptionsstreifen des $NO_3'$-Ions auftritt.

Für die Nitrate wurden folgende Resultate[36]) erhalten: Die Absorptionskurve des $KNO_3$ ist mit der der Salpetersäure identisch, während $AgNO_3$ und $TlNO_3$ etwas andere Kurven liefern. Für die zwei erstgenannten gilt auch das Beersche Gesetz innerhalb der Konzentrationsgrenzen von 1-n und $^1/_{50}$-n. Es wurde gefunden, daß

eine 200 mm Schicht einer $^1/_{20}$-n Lösung dieselbe Absorption liefert
wie eine 10 „ „ „ 1-n „ und daß
eine 200 „ „ „ $^1/_{50}$-n „ dieselbe Absorption liefert
wie eine 4 „ „ „ 1-n „.

Wenn man aber bedenkt, daß in einer 1-n-Lösung die Dissoziation schon ca. 75 %, in einer $^1/_{20}$-n ca. 90 % und in einer $^1/_{50}$-n ca. 92 % beträgt (vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 361, 1906), so wäre eine große Abweichung vom Beerschen Gesetz kaum zu erwarten. Dann wurden verschiedene Nitratlösungen untersucht 1. bei konstanter Schichtenlänge und variabler Konzentration und 2. bei konstanter Konzentration und variabler Schichtenlänge. Im letzten Fall bei 1-n-Lösung und 20 cm Schichtenlänge fing die kontinuierliche Endabsorption an bei den Nitraten

von $H$-, $Li$-, $K$-, $Zn$-, $Pb$-($^1/_2$-n), $Th$-($^1/_{100}$-n), bei $\lambda$ 346
„ $Na$-, $Ca$-, $Tl$-($^1/_4$-n), $Ba$-($^1/_4$-n) bei $\lambda$ 340
„ $Er$-, bei $\lambda$ 343; bei $Ag$-, bei $\lambda$ 355; bei $Mg$-, bei $\lambda$ 357.

Außer bei $Ag$- und $Mg$-Nitrat, wo vielleicht auch eine Absorption durch das Kation in Betracht kommt, sind die Spektren fast identisch.

Das ist ungefähr der Hauptinhalt der ersten Abhandlung. Die zweite Abhandlung[38]) bringt nicht viel mehr als die erste. Es wird

wieder auf die kleinen Unterschiede sowie die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes großes Gewicht gelegt, und dann die Beobachtung von Soret und Rilliet[99]), daß der Äthylester ein anderes Spektrum als die anorganischen Nitrate aufweist, bestätigt und als bemerkenswert hervorgehoben. Hartley meint, daß die Ergebnisse seiner Arbeit gut durch die Annahme einer Spaltung der Salze in $HNO_3$ und die betreffende Base erklärt werden können! Man kann hierzu nur die Bemerkung von Donnan[18]) wiederholen, daß „diese Abhandlungen dem Höhepunkt der Chemie — in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts entsprechen". Wenn Kayser*) die Ansichten von Hartley so hoch schätzt und darüber äußert er sich in folgenden Worten — „da kein anderer sich so eingehend mit Absorption beschäftigt hat wie er, und er die chemischen Kenntnisse mit den spektroskopischen verbindet, wird man seiner Meinung ein ganz besonderes Gewicht beilegen müssen" — so muß man hierzu bemerken, daß Hartleys chemische Kenntnisse sich mehr auf das Gebiet der organischen Chemie beziehen und daß seine anorganischen Ansichten nicht allgemeine Zustimmung finden.

Hartley[35]) hat noch eine lange Abhandlung über Absorptionsspektra veröffentlicht, doch handelt es sich in dieser meistens um den Einfluß der Temperatur und wir wollen sie daher in dem betreffenden Kapitel näher erörtern. Nach dem experimentellen Teil folgt jedoch ein Teil „On the Molecular Constitution and Dissociation Phenomena of Saline Solutions", worin freilich alles durch die Hydrattheorie und den Zerfall (Dissoziation) der Hydrate in einfachere Hydrate resp. das wasserfreie Salz erklärt wird. Daß jedoch die Hydrattheorie zur Erklärung der beobachteten physikalisch-chemischen Tatsachen nicht ausreicht, ist eine längst bekannte Sache.**) Immerhin ist es nicht mehr zu leugnen, daß nach den neueren Forschungen besonders von Jones und seinen Schülern an Gefrierpunktserniedrigungen bei konzentrierten Lösungen, Hydrate in Lösung existieren. Man vergleiche noch hierzu die Monographie von Baur[5]): „Von den Hydraten in wäßriger Lösung", wo die Beweise dafür zusammengestellt sind.

Obgleich Hartley die Hydrattheorie auf alle Salze anwendet, sind es doch meistens die Kobaltsalze, für die sie von anderen befürwortet ist, da die Erklärung der verschiedenen Erscheinungen über die Farbenänderungen dieser Salze durch die einfache Dissoziationstheorie nicht ausreicht. Es haben sich viele Autoren mit diesen Spektren und deren Ver-

*) S. 123 seines Hdbs.

**) Man vgl. hierzu besonders Vaillant.[102])

änderungen beschäftigt, aber wie Kayser*) richtig darüber bemerkt, ist „trotz zahlreicher Untersuchungen die Kenntnis der Spektra sehr gering, so daß es unmöglich ist, sich aus den Angaben z. B. ein Bild des Absorptionsspektrums des Chlorids zu bilden. Die chemischen Fragen sind ebensowenig erledigt — —". Am eingehendsten hat sich Russell[91]) mit den Kobaltsalzen beschäftigt, auch Böhlendorff[8]) und Hartley[35]) haben Beobachtungen ausgeführt, immerhin würde es sich nicht lohnen, auch nur kurz auf die Einzelheiten dieser Abhandlungen einzugehen, da man allgemeine Schlüsse daraus nicht ziehen kann. Wir wollen demnach unsere Betrachtungen auf die bloßen Farbenänderungen beschränken und hier ragt die Arbeit von Donnan, Bassett und Fox[19]) als die beste besonders hervor. Da aber die Farbenänderungen bei steigender Temperatur und in verschiedenen Lösungsmitteln gleichzeitig behandelt werden können, so soll dies auch an dieser Stelle geschehen. Um den Bericht über die Resultate von Donnan und Bassett verständlich zu machen, ist es erst notwendig, eine allgemeine Zusammenstellung der bisher beobachteten Erscheinungen zu geben. Donnan und Bassett haben eine solche ihrer Abhandlung, in der auch die ältere diesbezügliche Literatur ziemlich vollständig zitiert wird, vorangesetzt, welche Ref. in seiner Monographie übersetzt hat. Die Übersetzung sei hier wörtlich wiedergegeben und lautet folgendermaßen:

„Der bekannte rote feste Körper ist das Hexahydrat ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$), welches beim Wasserverlust in die niederen Hydrate übergeht, die in ihren Farben zwischen Rotviolett und Blauviolett liegen. Das wasserfreie Salz, wie es durch Sublimation im Chlorstrom entsteht, ist von himmelblauer Farbe. Die Farbe einer wäßrigen Lösung kann rot, violett oder blau sein, je nach der Konzentration und Temperatur. Die Farbe wird um so blauer, je höher die Temperatur, oder je stärker die Konzentration ist. Durch Zufügung der Chloride der ausgesprochen basischen Metalle können die roten Lösungen in blaue umgewandelt werden. Chlormagnesium und Chlorcalcium sind in dieser Beziehung besonders wirksam, Chlorkalium und Chlornatrium haben eine geringere Wirksamkeit. Die Chloride von Zink, Quecksilber, Antimon, Zinn usw. wirken in der entgegengesetzten Richtung, d. h. sie wandeln die blauen Lösungen in rote um, und es ist dabei gleichgültig, ob die blauen Lösungen durch Zufügung eines der erstgenannten Salze oder durch Erwärmen, dargestellt wurden. Die Salzsäure ist für die Darstellung

*) loc. cit. S. 469.

von blauen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur noch wirksamer als Chlorcalcium oder Chlormagnesium.

Was nun die anderen Lösungsmittel betrifft, so kann bemerkt werden, daß sehr verdünnte Lösungen in Methylalkohol rötlich sind, und den wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur ähneln, während konzentrierte Lösungen blau sind. Die Lösungen in Äthylalkohol dagegen sind bei gewöhnlicher Temperatur immer blau.“

Auch aus den publizierten Photographien von Hart ey geht deutlich hervor, daß in den blauen mittels $HCl$ resp. $CaCl_2$ oder durch Temperaturerhöhung hergestellten Lösungen derselbe Körper enthalten ist. Hartley sagt freilich, das ist das wasserfreie Chlorid, doch ist es nach Donnan und Bassetts Untersuchungen wahrscheinlicher, aber jedenfalls ebenso wahrscheinlich, daß der blaue Körper polymer ist und etwa nach dem Schema $Co[CoCl_2 \cdot Cl_2]$ zusammengesetzt ist.

Donnan und Bassett weisen auf die Unzulänglichkeit der Hydrattheorie sowie der Theorien von Engel und von Bersch hin. Die Auffassung von Ostwald, daß das $Co^{\cdot\cdot}$-Ion rot, während das undissoziierte Salz blau ist, genügt auch nicht. Entschieden gegen die Hydrattheorie spricht folgendes: Eine Lösung von wasserfreiem Kobaltchlorid in absolut wasserfreiem Alkohol zeigt genau dieselben Farbenänderungen bei Temperaturveränderungen wie die rein wäßrige. Der einzige Unterschied ist der, daß während die wäßrige Lösung bei Zimmertemperatur rot ist und bei höherer Temperatur blau wird, ist die alkoholische Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur blau und erst in einem Gemisch von festem $CO_2$ und Äther ($-79^0$) wird sie rot. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird auch das blaue wasserfreie $CoCl_2$ rotviolett. Einen anderen Einwand gegen die Hydrattheorie liefert das wasserfreie $CoSO_4$, welches rot ist und beim Erwärmen entweder für sich oder in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett wird. Endlich werden noch die blauen alkoholischen Lösungen gerade wie die heißen wäßrigen Lösungen durch Zusatz von genügendem $ZnCl_2$ resp. $HgCl_2$ rot. Durch Messungen mittels der Beckmannschen Siedepunktsmethode konnte nachgewiesen werden, daß in alkoholischer Lösung eine Verbindung zwischen $HgCl_2$ und $CoCl_2$ entsteht. Ferner konnte durch elektrolytische Überführungsversuche nachgewiesen werden, daß die rote Farbe vom Kation herrührt, während die blaue Farbe einem anionischen Komplex zugeschrieben werden muß. Die Formel des Komplexes wurde nicht festgestellt, es ist aber wahrscheinlich, daß ihm die Formel $(CoCl_2 \cdot Cl_2)''$ erteilt werden kann.

Das Verhalten der verschiedenen Chloride kann jetzt leicht erklärt

werden. Zink und Quecksilber z. B. haben eine große Neigung Komplexe zu bilden, während diese Tendenz bei Calcium und Magnesium bei weitem nicht so ausgesprochen ist. In der mit $ZnCl_2$ versetzten Lösung haben wir daher die Ionen $Co^{\cdot\cdot}$ und $ZnCl_2 \cdot Cl_2''$, sie ist demgemäß rot. In der mit $CaCl_2$ versetzten Lösung, die blau ist, haben wir die Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$ und $CoCl_2 \cdot Cl_2''$.

Weitere Stützen für die Annahme von Komplexbildung in $CoCl_2$-Lösungen liefern:

1. Die Überführungszahlbestimmungen von Bein. Bei 0,2% Chlor und 18° beträgt die Überführungszahl des Kobalts 0,404, bei 9,8% Chlor und 27° dagegen nur 0,264. „This considerable decrease in the migration-constant in the stronger solutions indicates the formation of complex anions containing cobalt, which therefore transport cobalt towards the cathode (l. c. p. 953)[17]);

2. Lösungsbestimmungen von Sabatier an $CoCl_2$ in Salzsäure von verschiedenen Konzentrationen gelöst;

3. Leitfähigkeitsmessungen. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nimmt erst zu und dann wieder ab;

4. Verdünnungswärme. Beim Verdünnen einer konzentrierten $CoCl_2$-Lösung wird Wärme entwickelt. Hartley sagt natürlich, das müsse dem Zerfall des Hydrats zugeschrieben werden. Da aber die Bildung von Komplexionen beim Kobalt ein endothermischer Prozeß sein muß, so muß auch bei ihrem Zerfall Wärme abgegeben werden.

Dadurch kann man auch die Farbe des festen wasserfreien Chlorids und deren Änderungen bei abnehmender Temperatur erklären. Diesem Körper kommt dann vermutlich nicht die einfache Formel $CoCl_2$, sondern eine Formel etwa wie $(CoCl_2)_2$ d. h. $Co \cdot [CoCl_2 \cdot Cl_2]$ zu. Die blaue Farbe könnte demnach durch die überwiegende Absorption der $(CoCl_4)$-Gruppe bedingt werden.

Die Farbenänderungen, welche durch Temperatursteigerung bei den Kobaltchloridlösungen entstehen, können durch diese Annahme unter Heranziehung der Anschauungen von Werner über die Konstitution anorganischer Salze auch eine befriedigende Erklärung finden.

Wie vorauszusehen war, hat Hartley[38]) sofort diese Arbeit von Donnan und Bassett kritisiert und wieder die Behauptung aufgestellt, daß die Hydrattheorie zur Erklärung der beobachteten Tatsachen genügt. Wir wollen uns mit diesen Einwänden nicht näher befassen, da sie unberechtigt sind, und Hartley nur unwesentliche kleine Irrtümer herausgesucht hat und diese dann als besonders wichtig bezeichnet. Donnan und Bassett haben noch Versuche an Kupfer-

und Eisensalzen angestellt und ihre Ansichten auf diese angewandt. So nehmen sie z. B. beim Kupferchlorid an, daß die blaue Farbe dem Kupferion $Cu^{\cdot\cdot}$ und die bräunliche Farbe dem anionischen Komplex etwa $[CuCl_2 \cdot Cl_2]''$ zugeschrieben werden kann und beim Eisenchlorid, daß das Ferriion hellgelb und der Komplex bräunlichgelb ist. Folgende kleine Tabelle zeigt die Analogien zwischen $Cu^{\cdot\cdot}$-, $Co^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen.

| | $CoCl_2$ | $FeCl_3$ | $CuCl_2$ |
|---|---|---|---|
| Farbe der wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperat. | rot | hellgelb | Verd. Blau, konz. Grün |
| Farbe derselben Lösung beim Erwärmen | blau | dunkel, braungelb | Verd. Grün, konz. braungelb |
| Farbe der wäßrigen Lösung $+ CaCl_2$, $MgCl_2$ oder $HCl$ resp. der alkoholischen Lösg. | blau | dunkel, braungelb | braungelb |
| Einfluß eines Zusatzes von $ZnCl_2$ resp. $HgCl_2$ zu der vorigen Lösung | Lösung wird rot | Lösung wird hellgelb | Lösg. wird grün bis blau, je nach d. zugesetzt. Meng. |

Um jedoch die Hydrolyse der $FeCl_3$-Lösung zurückzudrängen, ist es notwendig, einige Tropfen Salzsäure zuzufügen.

Eine schöne Untersuchung über die Farbe der Kupfersalzlösungen hat vor kurzem Kohlschütter[46]) geliefert. Durch Überführungsmessungen konnte gezeigt werden, daß in den konzentrierten Lösungen das einwertige Komplexanion $[CuCl_2 \cdot Cl]'$ existiert, während dies beim Verdünnen in das zweiwertige Ion $[CuCl_2 \cdot Cl_2]''$ übergeht. Verdünnt man noch weiter, so zerfällt der Komplex und es werden die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $CuCl'$ gebildet. Diese Lösung ist immer noch grün und verdünnt man noch weiter, so geht die Farbe in blau über und die Lösung enthält dann die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $2[Cl']$.

Wenn nun in einer konzentrierten Lösung die Anionen $(CuCl_2 \cdot Cl)'$ resp. $(CuCl_2 \cdot Cl_2)''$ vorhanden sind, so müssen auch die undissoziierten Moleküle $Cu \cdot (CuCl_2 \cdot Cl)_2$ und $Cu \cdot (CuCl_2 \cdot Cl_2)$ gegenwärtig sein und Kohlschütter ist geneigt, diesen undissoziierten Molekülen die Farbe der konzentrierten Lösung zuzuschreiben.

Aus ähnlichen Messungen konnte gezeigt werden, „daß in den Kupferchloridlösungen durch Erhöhung der Temperatur ebenso wie durch Vermehrung der Konzentration — und zwar ist das Wesentliche die vermehrte Anionkonzentration — Salzsäurereste ihren Charakter als Ionen verlieren, indem sie mit den Metallatomen in Bindung treten und

daß es dieser Vorgang ist, der von den charakteristischen Farbenänderungen begleitet wird.“

Ein weiterer Schluß Kohlschütters ist der, daß die Kupferkationen mit Wasser Komplexe bilden, analog der komplexen Kupferammoniakionen, z. B. $Cu(H_2O)_4$ und daß die Bildung dieser Komplexe unter Wärmeentwickelung erfolgt. Die Arbeit enthält noch eine Reihe interessanter Tatsachen und Ansichten, auf die einzugehen jedoch verzichtet werden muß.

Eine ganz andere, aber nicht weniger interessante Arbeit ist die von Lewis[56]), in der eine Wiederbelebung der Hydrattheorie versucht wird. Daß Hydrate wirklich in Lösung existieren, ist, wie schon oben erwähnt, kaum mehr zu bezweifeln. Immerhin ist wie Baur[5]) und Lewis hervorheben, bei den Schlüssen von Jones bedenklich, daß er einen zunehmenden Hydratationsgrad bei steigender Konzentration ableitet, während nach dem Massenwirkungsgesetz gerade das Gegenteil zu erwarten ist. Denn nehmen wir die Gleichung an $S + n \cdot H_2O = S(H_2O)_n$, wo $S$ irgendein Salz bedeutet, und seien $a$, $b$ und $c$ die betreffenden Konzentrationen, dann gilt die Beziehung $ab^n = kc$. $a$ und $c$ sind den wirklichen Konzentrationen nahezu proportional und $b$ ist proportional dem Dampfdruck des Wassers. Wird die Konzentration der Lösung gesteigert, so nimmt $a$ schneller zu als $c$ und demnach muß die Hydratation mit steigender Konzentration abnehmen. Eine Ausnahme bildet der Fall, wo Polymerisation eintritt.

Lewis untersuchte den Einfluß einer ganzen Reihe Chloride, Bromide, Nitrate und Sulfate auf die Farbe der Kupferlösungen. Zu einer $CuBr_2$-Lösung wurden gleiche Volumina einer 3-n-Lösung dieser verschiedenen Salze zugesetzt und dabei alle möglichen Farben von blau bis grün erhalten und ähnliche Resultate wurden mit $CuCl_2$ und $CoCl_2$ gewonnen.

Einer $CuBr_2$-Lösung wurden gleiche Volumina einer 3-n-Lösung von $KBr$, $NaBr$, $LiBr$ und $NH_4Br$ zugesetzt. Der Dissoziationsgrad der Salze ist nahezu derselbe, bei $KBr$ ist er etwas größer und bei $LiBr$ etwas kleiner. Dann sollte die mit $KBr$ versetzte Lösung am meisten nach braun neigen und die mit $LiBr$ versetzte am wenigsten. Gerade das Gegenteil wurde gefunden. In allen Fällen ist die blaue Farbe so schwach, daß sie keinen Einfluß ausübt. Es wurde gefunden, daß eine 14 mm lange Schicht der mit $LiBr$ versetzten Lösung dieselbe Farbe liefert wie eine 18,5 mm mit $NaBr$ und eine 20 mm mit $KBr$ versetzte Lösung. Die Gefrierpunktserniedrigung dieser 3-n-Lösungen betragen für $KBr$ $12^0$, für $NaBr$ $13{,}5^0$ und für $LiBr$ $19^0$. Demnach

wäre der Einfluß nahezu umgekehrt proportional dem Dampfdruck der Lösung.

Für Chloride und $CuCl_2$ wurde dasselbe konstatiert, und ferner wurde gezeigt, daß die Chloride der alkalischen Erden, deren Lösungen einen geringeren Dampfdruck besitzen als z. B. $KCl$, auch einen größeren Einfluß ausüben. Eine 1,5-n-$BaCl_2$-Lösung übt z. B. denselben Einfluß aus, wie eine 3-n-$KCl$-Lösung. Eine $AlCl_3$-Lösung, für welche die Gefrierpunktserniedrigung ca. $90^0$ beträgt, übt einen sehr großen Einfluß aus, so daß die Lösung eine olivengrüne Farbe annimmt.

Nehmen wir an, daß beim Verdünnen eine oder mehrere Reaktionen von dem Typus

$$CuBr_2 + nH_2O \rightleftarrows CuBr_2(H_2O)_n \rightleftarrows Cu(H_2O)_n^{\cdot\cdot} + 2Br'$$

verlaufen, dann „braucht die Farbenänderung in der Hauptsache nicht auf die Verwandlung eines anhydrischen Salzes in ein hydratisiertes zurückzuführen sein, sondern eines mit weniger Wasser in eins mit mehr Wasser, oder die Ionen können in irgendeinem Hydratationsgrad vorhanden sein.“ Nehmen wir ferner an, daß das undissoziierte Molekül $CuBr_2$ braun ist und das hydratisierte $CuBr_2(H_2O)_n$, sowie das Ion $Cu^{\cdot\cdot}$ blau sind, dann müssen alle Einflüsse, d. h. entweder eine Verminderung der aktiven Masse des Wassers, oder eine Vermehrung der Bromionen, welche die obige Reaktion von rechts nach links treiben, die braune Farbe vermehren.“ Durch Zusatz von $Br'$-Ion werden beide Einflüsse bedingt, durch Zusatz anderer Salze nur die Verminderung der aktiven Masse des Wassers und tatsächlich wird in letzterem Fall auch eine, wenn auch kleine Farbenänderung bedingt.

Donnan [18]) hat dann darauf hingewiesen, daß Lewis die Arbeit von Kohlschütter sowie die von Donnan und Bassett gar nicht berücksichtigt hat und dabei gezeigt, daß die Schlüsse von Lewis nicht ganz richtig oder berechtigt sind.

Wir haben noch eine vor ganz kurzem erschienene Arbeit über komplexe Kobaltsalze zu erwähnen. Sie wurde von Rosenheim und Meyer [89]) ausgeführt und behandelt die Absorptionsspektra des Ammoniumkobaltorhodanids und des mit diesem isomeren Kobaltthioharnstoffrhodanids. Beide Körper geben, in Alkohol gelöst, blaue Lösungen, doch ist die Intensität der Färbung beim letztgenannten Körper bedeutend geringer als beim erstgenannten. Die Spektra wurden in einer Schichtenlänge von 1 cm und bei verschiedenen Verdünnungen untersucht. Bei dem Ammoniumkobaltorhodanid, in welchem das Kobalt im Anion sitzt ($(NH_4)_2[Co(SCN)_2 \cdot (SCN)_2]$), wurde beim Verdünnen

nur die Intensität der Farbe, nicht aber ihr Charakter geändert, woraus geschlossen werden kann, daß bei allen Verdünnungen dasselbe Ion besteht. Auffallend ist aber, daß das einfache Kobaltrhodanid

$$(Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O)$$

fast dasselbe Spektrum liefert. Man könnte dieses Resultat dadurch erklären, daß man, ähnlich wie Donnan und Bassett[19]) dies beim Kobaltchlorid getan haben, das Molekül nicht als $Co(SCN)_2$, sondern als $Co \cdot [Co(SCN)_2 \cdot (SCN)_2]$ annimmt.

Das Kobaltthioharnstoffrhodanid $(Co(CSN_2H_4)_2 \cdot (SCN)_2)$ verhält sich ganz anders. Beim Verdünnen ändert sich das Spektrum, und zwar ist es dem des Kobaltchlorids $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ auffallend ähnlich, was sehr merkwürdig ist. Denn das Kobaltthioharnstoffrhodanid enthält doch das Kobalt als kationisches Komplex. Eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus.

Zu bemerken ist noch, daß, während das Kobaltrhodanid und das Kobaltthioharnstoffrhodanid in Alkohol nur sehr wenig dissoziiert sind, das Ammoniumkobaltrhodanid ein guter Elektrolyt ist ($\mu_{32} = 39,1$, $\mu_{512} = 72,9$), noch besser wie Kobaltchlorid.

Den Schluß dieses Abschnittes soll die Arbeit von Vaillant[102]) bilden. Dieser Forscher hat das Problem der Lichtabsorption in Lösungen in gewissenhafter Weise und sehr eingehend untersucht. Zuerst werden die Versuche von Ostwald[80]) an den Permanganaten von *K*, *Ba* und *Zn*, wie schon oben erwähnt, bestätigt; aber dabei gleichzeitig gezeigt, daß das Spektrum dieser Körper bei Konzentrationsänderung konstant bleibt, was von Pflüger[83]) bestätigt wurde. Demnach, sagt Vaillant, dürfe man solche Körper zur Prüfung der Dissoziationstheorie nicht nehmen, was auch richtig ist.

Die weiteren Untersuchungen betreffen folgende Salze: *Cu*-Nitrat, -Sulfat, -Acetat, -Chlorid und -Bromid, sowie *Co*-Nitrat und -Chlorid, in Wasser und organischen Lösungsmitteln und Gemischen von diesen gelöst, ferner auch den Einfluß, welchen der Zusatz eines anderen Elektrolyten ausübt.

Vaillant dachte zuerst so zum Ziel zu kommen, daß er die Absorption der Lösung in einem organischen Mittel, in welcher keine Dissoziation vorhanden sein soll, maß. Das soll die Absorption des Moleküls geben. Aus Messungen an verdünnten wäßrigen Lösungen könnte die Absorption des Ions ermittelt werden. Mit diesen Zahlen sollte man dann die Dissoziation in einer konzentrierten wäßrigen Lösung berechnen können. Es hat sich aber gezeigt, daß die Absorption in den organischen Lösungsmitteln bedeutend größer ist als die der

konzentrischen wäßrigen Lösungen. Der eingeschlagene Weg führte also nicht zum Ziel.

Es wurden auch vergleichende Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt, wobei es sich gezeigt hat, daß bei solchen Salzen, welche beim Verdünnen ihrer Lösungen keine Farbenänderungen aufweisen, die Dissoziationstheorie bestätigt wird. Bei den anderen Salzen trifft dies nicht zu und Vaillant schließt daraus, auch mit Recht, daß Hydrate vorhanden sind.

Die Hauptresultate der Abhandlung sind:

1. Das Ion hat eine eigene Farbe, welche von der des Moleküls verschieden ist.

2. Zusätze von fremden Elektrolyten ändern die Farbe erstens durch Zurückdrängung der Dissoziation und zweitens durch Beeinflussung des Hydratationsgrades. (Vgl. die oben erwähnte Arbeit von Lewis).

3. In den reinen organischen Lösungsmitteln sind die Moleküle des gelösten Salzes in einem ganz bestimmten Hydratationszustand vorhanden und zwar ist dieser im allgemeinen geringer als der in wäßrigen Lösungen.

Das Hauptverdienst Vaillants ist, die Existenz von Hydraten in Lösung durch spektrometrische Versuche definitiv bewiesen zu haben. Die Hydrattheorie für sich ist aber ungenügend, was er in folgenden Worten am Schluß seiner Abhandlung ausdrücklich hervorheht:

„A un autre point de vue, puisque la dissociation électrolytique et l'hydratation se modifient de façon indépendente, on ne peut admettre que la première soit la conséquence d'une modification dans l'état d'hydratation de la molécule; autrement dit, au point de vue de la coloration, la théorie des hydrates ne peut rendre compte des phenomènes observées.“

Wir haben somit den Inhalt fast aller Abhandlungen, in denen das uns interessierende Gebiet behandelt worden ist, kennen gelernt, und aus dem Gesagten wird wohl deutlich hervorgegangen sein, wieviel noch zu machen ist. Im allgemeinen muß man wohl zugeben, daß die Dissoziationstheorie die vorhandenen Tatsachen ziemlich gut erklärt, in einigen Fällen sogar sehr gut, immerhin gibt es Fälle, wo man noch die Hydrattheorie mit heranziehen kann. Einfache spektroskopische Beobachtungen haben wenig Wert, wenn die physikalisch-chemischen Zustände der gelösten Substanzen nicht gleichzeitig untersucht werden. Besonders in den Chrom- und Uransalzen ist noch ein großes Feld zur weiteren Forschung offen.

Die Kapitel

Einfluß des Aggregatzustandes,
Einfluß des Lösungsmittels,
Einfluß der Temperatur,
Allgemeine Zusammenfassung

folgen in einem späteren Heft des Jahrbuchs.

Es sei mir an dieser Stelle noch gestattet, denjenigen Herren, welche durch Zusendung von Sonderabdrücken mich in meiner Arbeit unterstützt haben, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ganz besonders bin ich Herrn Prof. Kayser in Bonn für seine freundlichen brieflichen Mitteilungen, sowie für die Überlassung der Dissertationen von Demmering, Böhlendorff, Hiebendaal und Oeffinger aus seiner außerordentlich reichhaltigen Sammlung auf diesem Gebiet zu großem Dank verpflichtet, was ich hiermit zum Ausdruck bringen möchte.

Gleichzeitig möchte ich noch die Bitte an die Leser dieses Jahrbuchs richten, Sonderabdrücke von Arbeiten, welche für die noch zu behandelnden Kapitel von Wichtigkeit oder Interesse sein dürften, zur weiteren Übersendung an die Redaktion dieses Jahrbuchs richten zu wollen, wofür ich auch schon jetzt im voraus meinen besten Dank ausspreche.

(Eingegangen 31. Dezember 1906.)

# Literatur der Elektronik.

## I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

### 1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

**A. J. Herweg,** Beiträge zur Kenntnis der Ionisation durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. 51 S. Diss. Würzburg 1905.

**J. G. Davidson,** Bemerkungen über die Ionisierung von Gasen und Salzdämpfen. — Die Wirkung glühender Elektroden. Phys. Zeitschr. **7,** 815—820, 1906.

**Th. Thorkelsson,** Die Ionisation in Gasen vermittels eines ungeeichten Elektroskops bestimmt. Phys. Zeitschr. **7,** 834—835, 1906.

**T. Noda,** On the ionisation of gases exposed simultaneously to Röntgen rays and the radiation from radioactive substances. Proc. Cambr. Soc. **13,** 356—362, 1906.

**O. W. Richardson,** The ionisation produced by hot platinum in different gases. Proc. Roy. Soc. **78,** 192—196, 1906.

**W. Ramsay** and **J. F. Spencer,** Chemical and electrical changes induced by ultraviolet light. Phil. Mag. **12,** 397—418, 1906.

**C. Melander,** Über die Erregung statischer elektrischer Ladungen durch Wärme und Bestrahlung. Ann. d. Phys. **21,** 118—122, 1906.

**A. Pochettino,** Sull'effetto fotoelettrico nell'Antracene. Lincei Rend. **15,** 171—179, 1906.

**A. Coehn,** Demonstration elektrischer Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium. Zeitschr. f. Elektrochem. **12,** 608—611, 1906.

**W. Hallwachs,** Über die lichtelektrische Ermüdung. Phys. Zeitschr. **7,** 766 bis 770, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8,** 449—458, 1906.

**A. Lienhop,** Über die lichtelektrische Wirkung bei tiefer Temperatur. Ann. d. Phys. **21,** 281—304, 1906.

### 2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

**G. Moureu,** Recherches sur l'ionisation des vapeurs salines. Ann. chim. et phys. **8,** 201—242, 1906.

**H. A. Wilson** and **E. Gold,** On the electrical conductivity of flames containing salt vapours for rapidly alternating currents. Proc. Phys. Soc. London **20,** 128—151, 1906.

**P. Phillips,** Ionic velocities in air at different temperatures. Proc. Roy. Soc. **78**, 167—191, 1906.

**L. Bloch,** Sur la mobilité des ions produits par la lampe Nernst. C. R. **143**, 213—215, 1906.

### 3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

**J. A. Brown,** An investigation of the potential required to maintain a current between parallel plates in a gas at low pressures. Phil. Mag. **12**, 210—232, 1906.

**H. Jackson** and **D. Northall-Laurie,** The behaviour of the vapors of methyl alcohol and acetaldehyde with electrical discharges of high frequency. Journ. chem. soc. **89**, 1191—1193, 1906.

**A. Chassy,** Influence de la pression et de la forme de la décharge sur la formation de l'ozone. C. R. **143**, 220—222, 1906.

**K. T. Bacon,** On the phenomena observed in Crookes tubes. Sill. Journ. **22**, 310—312, 1906.

**C. A. Skinner,** Comparative observations on the evolution of gas from the cathode in helium and argon. Phil. Mag. **12**, 481—488, 1906.

**E. Gehrcke** und **O. Reichenheim,** Anodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 559—566, 1906.

**A. W. Ewell,** The conductivity of air in an intense electric field and the Siemens ozone generator. Sill. Journ. **22**, 368—378, 1906.

**J. Ladoff,** L'arc métallique. Éclair. él. **49**, 281—294, 1906.

**E. Weintraub,** The mercury arc: its properties and technical applications. Electric. **58**, 92—95, 1906.

**W. G. Cady,** The iron arc. Nat. **74**, 443—444, 1906.

**M. Toepler,** Zur Kenntnis der Gesetze der Gleitfunkenbildung. Ann. d. Phys. **21**, 193—222, 1906.

**R. F. Earhart,** Spark potentials in liquid dielectrics. Phys. Rev. **23**, 338 bis 369, 1906,

### 4. Elektrische Strahlen.

**S. J. Allen,** The velocity and ratio $e/m$ for the primary and secondary rays of radium. Phys. Rev. **23**, 65—94, 1906.

**S. R. Williams,** The reflection of cathode rays from thin metallic films. Phys. Rev, **23**, 1—21, 1906.

**W. H. Logeman,** Note on the production of secondary rays by $\alpha$ rays from polonium. Proc. Roy. Soc. **78**, 212—217, 1906.

**P. Ewers,** Stand der Forschung über die positiven Strahlen (Kanal- und $\alpha$-Strahlen). I. Kanalstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 291—321, 1906.

**B. Kučera** und **B. Mašek,** Über die Strahlung des Radiotellurs. II. Phys. Zeitschr. **7**, 630—640, 1906; III. Die Sekundärstrahlung der $\alpha$-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 650—554, 1906.

**W. Seitz,** Über Sekundärstrahlen, die durch sehr weiche Röntgenstrahlen hervorgerufen werden. Phys. Zeitschr. **7**, 689—692, 1906.

**R. D. Kleeman,** On the recombination of ions made by $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ and $X$ rays. Phil. Mag. **12**, 273—297, 1906.

**L. Meitner,** Über die Absorption der $\alpha$- und $\beta$-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 588—590, 1906.

**J. A. Crowther,** On the coefficient of absorption of the $\beta$ rays from uranium. Phil. Mag. **12**, 379—392, 1906.

**Ch. Füchtbauer,** Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen und von Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten negativen Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 748—750, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 394—398, 1906.

**P. Villard,** Sur certains rayons cathodiques. C. R. **143**, 674—676, 1906.

**H. W. Schmidt,** Über die Absorption der $\beta$-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **7**, 764—766, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 439—445, 1906.

**J. Stark,** Über die Lichtemission der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **21**, 401—456, 1906.

**J. Stark** und **K. Siegl,** Die Kanalstrahlen in Kalium- und Natriumdampf. Ann. d. Phys. **21**, 457—461, 1906.

**J. Stark, W. Hermann** und **S. Kinoshita,** Der Doppler-Effekt im Spektrum des Quecksilbers. Ann. d. Phys. **21**, 462—469, 1906.

**J. Stark,** Über die Lichtemission durch die $\alpha$-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 892—896, 1906.

**B. Strasser** und **M. Wien,** Anwendung der Teleobjektivmethode auf den Doppler-Effekt von Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 744—748, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 537—542, 1906.

**E. Gehrcke** und **O. Reichenheim,** Anodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 559—566, 1906.

**E. Meyer,** Die Absorption der $\alpha$-Strahlen von Radiotellur (Radium $F$) in Metallen. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 581—589, 1906.

**H. W. Schmidt,** Über den Zerfall von Radium $A$, $B$ und $C$. I. Ann. d. Phys. **21**, 609—664, 1906.

**W. Hermann** und **S. Kinoshita,** Spektroskopische Beobachtungen über die Reflexion und Zerstreuung von Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 564 bis 567, 1906.

**W. Hermann,** Zur Spektroskopie des Stickstoffs (Doppler-Effekt, positive Stickstoffionen). Phys. Zeitschr. **7**, 567—569, 1906.

**E. Rutherford,** The mass and velocity of the $\alpha$ particles expelled from radium and actinium. Phil. Mag. **12**, 348—371, 1906.

**E. Rutherford,** Mass of $\alpha$ particles from thorium. Phil. Mag. **17**, 371 bis 378, 1906.

**E. Rutherford,** Retardation of the $\alpha$ particle from radium in passing through matter. Phil. Mag. **12**, 134—146, 1906.

**F. Soddy,** The positive charge carried by the $\alpha$ particle. Nat. **74**, 316 bis 317, 1906.

**F. Soddy,** Alpha rays. Journ. Röntgen Soc. **3**, 3—11, 1906.

**O. Hahn,** Über den Ionisationsbereich der $\alpha$-Strahlen des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **7**, 557—563, 1906; Phil. Mag. **12**, 244—254, 1906.

**St. Meyer** und **E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Sub-

stanzen. IX. Einige Versuche über die Absorption der α-Strahlung in Aluminium. Wien. Ber. **115**, 713—738, 1906.

## 5. Die Ionen in Metallen.

**F. M. Jaeger,** Researches on the thermic and electric conductivity power of crystallised conductors. Proc. Amsterdam **99**, 89—98, 1906.

**W. Broniewski,** Relations entre la variation de la résistance électrique et la dilatation de solides monoatomiques. Journ. chim. phys. **4**, 285 bis 310, 1906.

**P. Fournel,** Sur les variations de la résistance électrique des aciers en dehors de régions de transformation. C. R. **143**, 287—288, 1906.

**F. Fischer,** Untersuchungen über die Widerstandsänderung von Palladiumdrähten bei der Wasserstoffokklusion. 53 S. Diss. Gießen 1906.

**M. Reinganum,** Zum Verhältnis von Wärmeleitung zu Elektrizitätsleitung der Metalle. Phys. Zeitschr. **7**, 787—789, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 593—596, 1906.

**L. Grunmach,** Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle (nach gemeinsam mit Herrn Dr. Franz Weidert ausgeführten Versuchen). Phys. Zeitschr. **7**, 729 bis 740, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 359—384, 1906.

**W. D. Henderson,** The thermoelectric behaviour of silver in a thermoelement of the first class. Phys. Rev. **23**, 161—124, 1906.

**F. Meißner,** Über eine Fehlerquelle bei thermoelektrischen Messungen. Wien. Ber. **115**, 847—857, 1906.

**P. v. Schott,** Das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einfluß von Wärme und Licht. Wien. Ber. **115**, 1081 bis 1170, 1906.

**A. Pochettino** e **G. C. Trabacchi,** Sul modo di comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternati. Lincei Rend. **15**, 27—35, 1906.

**M. Reinganum,** Eine neue Anordnung der Selenzelle. Phys. Zeitschr. **7**, 786—787, 1906.

**R. Marc,** Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur. III. Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 446—464, 1906.

## 6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

**Ph. Blackman,** Atomic conductivities of the ions. Phil. Mag. **12**, 150—152, 1906.

**Ph. Blackman,** Molecular conductivities: quantitative relation. Chem. News **94**, 164, 1906.

**Ph. Blackman,** Ionic conductivities at 25°. Chem. News **94**, 176, 1906.

**G. D. Hinrichs,** La mécanique de l'ionisation par solution. C. R. **143**, 549 bis 550, 1906.

**Hollard,** Conductibilité des mélanges d'acide sulfurique avec les sulfates. Formation de complexes d'hydrogène. Bull. Soc. Franc. de Phys. 1906, 128—141; Journ. de phys. **5**, 654—667, 1906.

**Dutoit,** Über molekulare Leitfähigkeit, Betrag und Gesetze der Dissoziation organischer und unorganischer Lösungsmittel. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 642—644, 1906.

**J. Gibson,** Preliminary note on the conductivity of concentrated aqueous solutions of electrolytes. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **26**, 324—237, 1906.

**H. M. Goodwin** and **R. D. Mailey,** On the physical properties of fused magnesium oxide. Phys. Rev. **23**, 22—30, 1906.

**J. Königsberger** und **O. Reichenheim,** Über ein Temperaturgesetz der elektrischen Leitfähigkeit fester einheitlicher Substanzen und einige Folgerungen daraus. Phys. Zeitschr. **7**, 570—578, 1906.

**D. Stenquist,** Bestämning af electriska ledningsförmagan för jod-, brom- och klorkalium i etyl- och metylalcohol. Arkiv. för Kemi, Min. och Geol. **2**, Nr. 18, 6 S., 1906.

**D. Stenquist,** Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Jod-, Brom- und Clorkaliums in Äthyl- und Methylalkohol. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 860—862, 1906.

**A. Wassmuth,** Über die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Kochsalz und Natriumkarbonat. Wien. Ber. **115**, 985—1004, 1906.

**H. C. Jones** and **L. Mc Master,** The conductivity and viscosity of solutions of certain salts in water, methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone and binary mixtures of these solvents. I. Amer. Chem. Journ. **36**, 325 bis 408, 1906.

**H. C. Jones** and **Ch. A. Rouiller,** The relative migration velocities of the ions of silver nitrate in water, methyl alcohol, ethyl alcohol and acetone, and in binary mixtures of these solvents, together with the conductivity of such solutions. Amer. Chem. Journ. **26**, 427 bis 487, 1906.

**H. C. Jones, E. C. Bingham** und **L. Mc Master,** Über Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsmittelgemischen: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. VI. Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 193—243, 1906.

**P. Massoulier,** Sur la relation qui existe entre la résistance électrique et la viscosité des solutions électrolytiques. C. R. **143**, 218—220, 1906.

**E. Baur,** Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 725—726, 1906.

**J. L. Sammis,** On the relation of chemical activity to electrolytic conductivity. Journ. phys. chem. **10**, 593—625, 1906.

**R. B. Denison** und **B. D. Steele,** Über eine Methode zur genauen Messung von Überführungszahlen. Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 110—127, 1906.

**M. U. Schoop,** Verteilung der Stromlinien in Elektrolyten des Sammlers. Zentralbl. f. Akkum. **7**, 193—195, 221—225, 1906.

**F. Dolezalek** und **F. Krüger,** Vorlesungsversuch zur Demonstration der Ungültigkeit des Spannungsgesetzes für Elektrolyte. Zeitschr. f. Elektochem. **12**, 669—670, 1906.

**F. T. Trouton** and **C. Searle,** Leakage currents in the moisture condensed on glass surfaces. Phil. Mag. **12**, 336—347, 1906.

**G. Gallo,** Das elektrochemische Äquivalent des Jods. Gazz. chim. ital. **36,** 116—128, 1906.

**G. van Dijk,** Das elektrochemische Äquivalent des Silbers. Ann. d. Phys. **21,** 845—847, 1906.

**R. Abegg,** Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen. II. Das Nitrit-Ion und sein Gleichgewicht mit Nitrat und *NO*. Nach der Dissertation von Hans Pick bearbeitet. Zeitschr. f. anorg. Chem. **51,** 1—28, 1906.

**E. Brunner,** Beiträge zur Elektrochemie der Jod-Sauerstoffverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **56,** 321—347, 1906.

**M. Le Blanc,** Zwitterelemente. II. Zeitschr. f. Elektrochem. **12,** 649—654, 1906.

**J. Walker,** Bemerkung zur Theorie der amphoteren Elektrolyte. Zeitschr. f. phys. Chem. **56,** 575—576, 1906.

**T. B. Robertson,** On the conditions of equilibrium of associating amphoteric electrolytes. Journ. phys. chem. **10,** 524—582, 1906.

## 7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

**E. Abel,** Zur Theorie der elektromotorischen Kräfte in mehrphasigen und nichtwäßrigen einfachen Systemen. Zeitschr. f. phys. Chem. **56,** 612 bis 623, 1906.

**W. J. Müller** und **J. Königsberger,** Optische und elektrische Messungen an der Grenzschicht Metall-Elektrolyt. Phys. Zeitschr. **7,** 796—803, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8,** 545—558, 1906.

**F. Krüger,** Oszillatorische Entladung polarisierter Zellen. Ann. d. Phys. **21,** 701—705, 1906.

**F. Haber** und **F. Fleischmann,** Über die Knallgaskette. I. Zeitschr. f. anorg. Chem. **51,** 245—288, 1906.

**R. Lorenz** und **H. Hauser,** Zur Oxydtheorie der Knallgaskette. Zeitschr. f. anorg. Chem. **51,** 81—95, 1906.

**M. Wilderman,** Galvanic cells produced by the action of light. — The chemical statics and dynamics of reversible and irreversible systems under the influence of light. II. Phil. Trans. **206,** 335—401, 1906.

**A. Mazzucchelli** e **C. Barbero,** Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi. Lincei Rend. **15,** 35—42, 109—113, 1906.

**K. E. Guthe,** A new determination of the electromotive force of Weston and Clark standard cels by an absolute electrodynamometer. Bull. Bur. of Standards **2,** 33—70, 1906.

**H. von Steinwehr,** Über den Einfluß der Korngröße auf das Verhalten des Mercurosulfats in den Normalelementen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12,** 578—581, 1906.

**G. A. Hulett,** The cadmium standard cell. Phys. Rev. **28,** 166—183, 1906.

**A. Sucheni,** Über Amalgampotentiale. Zeitschr. f. Elektrochem. **12,** 726 bis 732, 1906.

**A. Coehn,** Zur elektrolytischen Wasserzersetzung. Zeitschr. f. Elektrochem. **12,** 693, 1906.

**W. Nernst,** Zur elektrolytischen Wasserzersetzung. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 693, 1906.

**M. Büttner,** Über Aluminiumzellen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 798 bis 808, 1906.

**Gouy,** Sur la fonction électrocapillaire. Deuxième partie. Ann. chim. et phys. **8**, 291—363, 1906. Troisième partie. Ann. chim. et phys. **9**, 75 bis 139, 1906.

**A. W. Vining,** Contribution à l'étude des phénomènes électrocapillaires. Ann. chim. et phys. **9**, 272—288, 1906.

**A. Cotton** et **H. Mouton,** Étude ultramicroscopique du transport électrique. Journ. chim. phys. **4**, 365—385, 1906.

**E. F. Burton,** The action of electrolytes on colloidal solutions. Phil. Mag. **12**, 472—478, 1906.

**O. Teague** und **B. H. Buxton,** Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. III. Die von den suspendierten Teilchen getragene elektrische Ladung. Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 76—89, 1906.

## II. Optik der Elektronen.

### 8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

**M. Planck,** Die Kaufmannschen Messungen der Ablenkbarkeit der $\beta$-Strahlen in ihrer Bedeutung für die Dynamik der Elektronen. Phys. Zeitschr. **7**, 753—761, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 497—510, 1906.

**H. A. Lorentz,** Vereinfachte Ableitung des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten aus der elektromagnetischen Lichttheorie. Naturw. Rundsch. **21**, 487—490, 1906.

**A. Einstein,** Über eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der transversalen zur longitudinalen Masse des Elektrons. Ann. d. Phys. **21**, 583—586, 1906.

**A. Wilkens,** Zur Gravitationstheorie. Phys. Zeitschr. **7**, 846—850, 1906.

**H. Cl. Richards,** On the Doppler effect. Science **24**, 466—467, 1906.

### 9. Dielektrizität und Magnetismus.

**L. T. More,** The dielectric strain along the lines of force. Phil. Mag. **12**, 268, 1906.

**A. Campbell,** On the electric inductive capacities of dry paper and of solid cellulose. Proc. Roy. Soc. **78**, 196—211, 1906.

**L. Kahlenberg** et **R. B. Anthony,** Sur le pouvoir inducteur spécifique des solutions oléates de divers métaux lourds. Journ. chim. phys. **4**, 358 bis 364, 1906.

**E. Baur,** Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 725—726, 1906.

**G. Aeckerlein,** Neue Untersuchungen über eine Fundamentalfrage der Elektrooptik. Phys. Zeitschr. **7**, 594—601, 1906.

**W. Voigt,** Über eine Fundamentalfrage der Elektrooptik. (Bemerkungen zu dem Aufsatze des Herrn G. Aeckerlein). Phys. Zeitschr. **7**, 811—812, 1906.

**L. Orlando,** Sull'induzione magnetica. Lincei Rend. **15**, 416—419, 1906.

**C. Chree,** Stress in magnetised iron. Nat. **74**, 539, 1906.

**C. F. Burgess** and **A. H. Taylor,** Magnetic properties of electrolytic iron. Proc. Amer. Inst. El. Engin. **25**, 445—451, 1906.

**F. Piola** e **L. Tieri,** Variazioni magnetiche prodotte colla torsione nel ferro percorrente cicli disimmetrici. Lincei Rend. **15**, 231 bis 235, 1906.

**E. Take,** Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen Heuslerscher Manganlegierungen. Ann. d. Phys. **20**, 849—899, 1906.

**K. E. Guthe** and **L. W. Austin,** Experiments on the Heusler magnetic alloys. Bull. Bureau of Standards **2**, 297—316, 1906.

**E. Wedekind,** Über magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen. Phys. Zeitschr. **7**, 805—806, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 412—416, 1906.

**E. Gollmer,** Über Permeabilität, Hysteresis und Koerzitivkraft. Der Mechaniker **14**, 211—213, 1906.

**E. Gumlich,** Über die Größe der Koerzitivkraft bei stetiger und bei sprunghafter Magnetisierung. Elektrot. Zeitschr. **27**, 988—989, 1906.

**S. Bidwell,** Stress in magnetised iron. Nat. **74**, 317, 1906.

**E. Kempken,** Experimentaluntersuchungen zur Konstitution permanenter Magnete. Ann. d. Phys. **20**, 1017—1032, 1906.

**B. Brunhes,** Recherches sur la direction des roches volcaniques. Journ. de phys. **5**, 705—724, 1906.

**A. Campbell,** On the use of chilled cast iron for permanent magnets. Phil. Mag. **12**, 468—472, 1906.

**F. Piola,** Dispositivo per lo studio dell'isteresi magnetica sotto l'azione di campi magnetici oscillanti. Lincei Rend. **15**, 18—26, 1906.

**A. Battelli** e **L. Magri,** L'isteresi magnetica del ferro per correnti di alta fiequenza. Lincei Rend. **15**, 485—492, 1906.

**L. Grunmach,** Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitfähigkeit der Metalle (nach gemeinsam mit Herrn Dr. Franz Weidert ausgeführten Versuchen). Phys. Zeitschr. **7**, 729—740, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 359—384, 1906.

**R. W. Wood,** The fluorescence, magnetic rotation and temperature emission spectra of iodine vapour. Phil. Mag. **12**, 329—336, 1906.

## 10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

**J. H. Jeans,** Bemerkung zu einer neuen Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes. Erwiderung auf Herrn P. Ehrenfests Abhandlung. Phys. Zeitschr. **7**, 667, 1906.

**L. B. Tuckerman,** Remarks on Professor Jeans' article „On the thermodynamical theory of radiation." Phil. Mag. **12**, 498, 1906.

**P. Ehrenfest,** Bemerkung zu einer neuen Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes. (Antwort auf Herrn Jeans' Entgegnung.) Phys. Zeitschr. **7**, 850—852, 1906.

**L. Holborn** und **S. Valentiner,** Temperaturmessungen bis 1600° mit dem Stickstoffthermometer und mit dem Spektralphotometer. Berl. Ber. 1906, 811 bis 817.

**A. Amerio,** Sul potere emissivo del carbone. Atti di Torino **41**, 1054—1060, 1906. **L. Dunoyer,** Sur la loi de Kirchhoff. Ann. chim. et phys. **9**, 30 bis 37, 1906.

**R. Ladenburg,** Über die Temperatur der glühenden Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen. Phys. Zeitschr. **7**, 697—700, 1906.

**J. H. Poynting,** Some astronomical consequences of the pressure of light. Nat. **75**, 90—93, 1906.

**Cl. Schaefer,** Normale und anomale Dispersion im Gebiete der elektrischen Wellen. Berl. Ber. 1906, 687.

**J. R. von Geitler,** Über die Absorption und das Strahlungsvermögen der Metalle für Hertzsche Wellen. Wien. Ber. **115**, 1031—1054, 1906.

**J. Becquerel,** Sur une theorie des phénomènes magneto-optiques dans les cristaux. C. R. **143**, 769—772, 1906.

**A. Langlet,** Über die Absorptionsspektra der seltenen Erden. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 624—644, 1906.

**H. Schaeffer,** Salze der seltenen Erden in verschiedenen Lösungsmitteln. Phys. Zeitschr. **7**, 822—831, 1906.

**R. A. Houstoun,** Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Absorption des Lichtes in isotropen Körpern. Ann. d. Phys. **21**, 535—573, 1906.

**E. Müller,** Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in Lösunge n Ann. d. Phys. **21**, 515—534, 1906.

**A. J. Newton** and **A. J. Bull,** Absorption of ultraviolet by glass and other materials. Photogr. Journ. **46**, 282—284, 1906.

**A. H. Pfund,** Polarisation and selective reflection in the infra-red spectrum. Astrophys. Journ. **24**, 19—41, 1906.

**A. W. Stewart** and **E. C. C. Baly,** The chemical reactivity of the carbonyl group as measured by its absorption spectrum. Astrophys. Journ. **24**, 95—110, 1906.

**H. A. Clark,** Optical properties of carbon films. Phys. Rev. **33**, 422 bis 443, 1906.

**W. W. Coblentz,** Infra-red absorption and reflection spectra. Phys. Rev. **23**, 125—153, 1906.

**R. C. Maclaurin,** A numerical examination of the optical properties of thin metallic plates. Proc. Roy. Soc. **78**, 296—341, 1906.

**O. Lehmann,** Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen. Phys. Zeitschr. **7**, 578—584, 1906.

**E. Sommerfeldt,** Beobachtungen an optisch-aktiven Kristallen. Phys. Zeitschr. **7**, 753, 1906.

**E. Sommerfeldt,** Ein neuer Typus optisch-zweiachsiger Kristalle. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 405, 1906.

**T. S. Patterson,** Bemerkungen über Herrn Chr. Winthers Abhandlung: „Zur Theorie der optischen Drehung." Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 366 bis 369, 1906.

**Chr. Winther,** Zur Theorie der optischen Drehung. I. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 703—718, 1906.

**H. Großmann** und **H. Pötter,** Über Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung. I. Die komplexen Molybdän- und Wolframate. Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 577—604, 1906.

**M. G. Leri,** Sul potere rotatorio del quarzo alla temperatura dell'aria liquida. — A proposito di una recente memoria de dott. Ugo Parichi Lincei Rend. **15**, 492—493, 1906.

### 11. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

**E. L. Nichols** and **E. Merritt,** Studies in luminescence. VII. Further experiments on the decay of phosphorescence in sidot blende and certain other substances. Phys. Rev. **23**, 37—54, 1906.

**E. L. Nichols,** Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Journ. Franklin Inst. **162**, 219—238, 1906.

**H. Kauffmann,** Über fluorogene Gruppen. Lieb. Ann. **344**, 30—77, 1906.

**L. Francesconi** e **G. Bargellini,** Sulle relazione fra la fluorescenza e la costituzione chimica della sostanze organiche. Lincei Rend. **15**, 184 bis 191, 1906.

**E. Wedekind,** Über eine mit grüner Chemilumineszenz verbundene Reaktion. Phys. Zeitschr. **7**, 805, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 417, 1906.

**H. Greinacher,** Fluoreszenz und Lambertsches Gesetz. Bemerkung zur Arbeit des Herrn R. W. Wood. Phys. Zeitschr. **7**, 608—609, 1906.

**G. Urbain,** Spectres de phosphorescence cathodique du terbium et du dysprosium dilués dans la chaux. C. R. **143**, 229—231, 1806.

### 12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

**J. Stark,** Über die Lichtemission der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **21**, 401—456, 1906.

**J. Stark** und **K. Siegl,** Die Kanalstrahlen in Kalium- und Natriumdampf. Ann. d. Phys. **21**, 457—461, 1906.

**J. Stark, W. Hermann** und **S. Kinoshita,** Der Doppler-Effekt im Spektrum des Quecksilbers. Ann. d. Phys. **21**, 462—469, 1906.

**J. Stark** und **S. Kinoshita,** Über ultraviolette Dupletts des Zinks, Kadmiums und Quecksilbers und über thermisch inhomogene Strahlung. Ann. d. Phys. **21**, 470—482, 1906.

**O. Schönrock,** Über die Breite der Spektrallinien nach dem Dopplerschen Prinzip. Ann. d. Phys. **20**, 995—1016, 1906.

**M. Wien** und **J. Zenneck,** Spektralaufnahme mit Teleobjektiv. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 494—496, 1906.

**B. Strasser** und **M. Wien,** Anwendung der Teleobjektivmethode auf den

Doppler-Effekt von Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 744—748, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 537—542, 1906.

**F. Himstedt** und **G. Meyer,** Spektralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkristallen. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **16**, 13—17, 1906 Phys. Zeitschr. **7**, 762—764, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 433—436, 1906.

**J. Stark,** Über die Lichtemission durch die $\alpha$-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 892—896, 1906.

**Ch. E. S. Phillips,** Photographic action of ionised air. Electrician **57**, 828, 1906.

**W. H. Julius,** Arbitrary distribution of light in dispersion bands and its bearing on spectroscopy and astrophysics. Proc. Amsterdam **9**, 343—359, 1906.

**Ch. Keller,** Über die angebliche Verschiebung der Funkenlinien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 209—231, 1906. 37 S. Diss. Bonn 1906.

**P. G. Nutting,** Line strecture. III. Relation of width to intensity of normal lines. Astrophys. Journ. **24**, 111—124, 1906.

**B. Walter,** Über die Bildungsweise und das Spektrum des Metalldampfes im elektrischen Funken. Ann. d. Phys. **21**, 223—238, 1906.

**A. Dufour,** Sur les spectres de l'hydrogène. Ann. chim. et phys. **9**, 361 bis 423, 1906.

**R. W. Wood,** Fluoreszenzspektren und Spektren magnetischer Drehung des Natriumdampfes, und ihre Analyse. Phys. Zeitschr. **7**, 873—892, 1906.

**R. W. Wood,** The fluorescence, magnetic rotation and temperature emission spectra of jodine vapour. Phil. Mag. **12**, 329—336, 1906.

**Lord Blythswood** and **W. A. Scoble,** Photographs of certain arc spectra from $\lambda$ 5800 to $\lambda$ 8500. Astrophys. Journ. **24**, 125—127, 1906.

**G. Kühne,** Über das Bandenspektrum des Bors. 32 S. Diss. Bonn 1906. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 173—184, 1906.

**J. Schniederjost,** Über das Spektrum des elektrischen Hochspannungslichtbogens in Luft. Ann. d. Phys. **21**, 848, 1906.

**J. Rösch,** Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen, sowie des Baryum-Fluorids. 31 S. Diss. Bonn 1906.

**J. Herpertz,** Die Spektra von Arsen und das Geißlerrohrspektrum von Antimon. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 185—197, 1906.

**W. Crookes,** On the ultraviolet spectrum of Ytterbium. Proc. Roy. Soc. **78**, 154—156, 1906.

**H. Erdmann** und **O. Hauser,** Über die farbige Abbildung der Spektra der Edelerden, des Radiums und des Stickstoffs. Naturw. Rundschr. **21**, 417—419, 1906.

**E. Ladenburg** und **E. Lehmann,** Über Versuche mit hochprozentigem Ozon. Ann. d. Phys. **21**, 305—318, 1906.

**C. C. Trowbridge,** The duration of the afterglow produced by the electrodeless ring discharge. Phys. Rev. **23**, 279—307, 1906.

**W. Lohmann,** Beiträge zur Kenntnis des Zeeman-Phänomens. Phys. Zeitschr. **7**, 809—811, 1906.

**W. Miller,** Zeemaneffekt an Mangan und Chrom. Phys. Zeitschr. **7,** 896 bis 899, 1906.

**E. Gehrcke** und **O. von Baeyer,** Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern. Verh. d. D. Phys. Ges. **8,** 399—404, 1906; Phys. Zeitschr. **7,** 905—907, 1906.

**J. E. Purvis,** The influence of a very strong magnetic field on the spark spectra of palladium, rhodium and ruthenium. Proc. Cambr. Soc. **13,** 325—353, 1906.

**J. E. Purvis,** Experiments on the band-spectrum of nitrogen in a strong magnetic field. Proc. Cambr. Soc. **13,** 354—355, 1906.

### 13. Röntgenstrahlen.

**H. Haga,** On the polarisation of Röntgen rays. Proc. Amsterdam **9,** 104 bis 109, 1906.

**Ch. G. Barkla,** Secondary Röntgen radiation. Proc. Phys. Soc. London **20,** 200—218, 1906.

**E. Angerer,** Bolometrische Untersuchungen über die Energie der $X$-Strahlen. Ann. d. Phys. **21,** 87—117, 1906.

**A. J. Herweg,** Beiträge zur Kenntnis der Ionisation durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. 51 S. Diss. Würzburg 1905.

**W. Seitz,** Über Sekundärstrahlen, die durch sehr weiche Röntgenstrahlen hervorgerufen werden. Phys. Zeitschr. **7,** 689—692, 1906.

**Danneberg,** Ein Röntgenschirm mit deutlichen Nachbildern. Elektrot. Zeitschr. **27,** 1021, 1906.

**Ch. E. Guye** et **Schidlof,** Action des rayons $X$ sur les corps radioactifs. Arch. sc. phys. et nat. **22,** 299—300, 1906.

## III. Chemische Elektronik.

### 14. Atom- und Valenzlehre.

**E. Bradbury,** New classification of the elements. Chem. News **94,** 157 bis 158, 1906.

**E. Bradbury,** Relationship between atomic weights of analogous elements. Chem. News **94,** 245, 1906.

**F. Wald,** Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich? Chem.-Ztg. **30,** 963—964, 1906.

**H. Kauffmann,** Farbe und chemische Konstitution. Phys. Zeitschr. **7,** 794—796, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8,** 406—409, 1906.

**H. Kauffmann,** Über fluorogene Gruppen. Ein Beitrag zur Theorie der Partialvalenzen. Lieb. Ann. **344,** 30—77, 1906.

**P. Rohland,** Ein Hinweis auf eine Deutung des Dulong-Petitschen Gesetzes. Phys. Zeitschr. **7,** 832—833, 1906.

**J. N. Brönsted,** Studien zur chemischen Affinität. Zeitschr. f. phys. Chem. **56,** 645—685, 1906.

**W. N. Hartley,** The application of photography to the solution of problems in chemistry. Chem. News **94**, 161—164, 1906.

**Ph. A. Guye** und **E. Mallet,** Über das Verhältnis der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 852, 1906.

**E. Murmann,** Eine Atomgewichtsbestimmung des Kupfers. Monatsh. f. Chem. **27**, 351—361, 1906.

**W. Feit** und **K. Przibylla,** Die Bestimmung des Atomgewichtes der Elemente der seltenen Erden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 309—314, 1906.

**G. Urbain** et **M. Demenitroux,** Poids atomique du dysprosium. C. R. **143**, 598—600, 1906.

**F. W. Hinrichsen** und **N. Sahlbom,** Über das Atomgewicht des Tantals. Chem. Ber. **89**, 2600—2606, 1906.

**Ph. A. Guye** et **G. Ter-Gazarian,** Podis atomique de l'argent. C. R. **143**, 411—413, 1906.

**Th. W. Richards** und **A. Staehler,** Neubestimmung des Atomgewichtes des Kaliums. Chem. Ber. **89**, 3611—3625, 1906.

**G. P. Baxter, M. A. Hines** and **H. L. Frevert,** Revision of the atomic weight of cadmium. II. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 770—786, 1906.

**G. P. Baxter, M. A. Hines** und **H. L. Frevert,** Revision des Atomgewichtes von Kadmium. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 415—431, 1906.

**G. P. Baxter,** Revision des Atomgewichtes von Brom. Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 389—402, 1906; Proc. Amer. Acad. **42**, 199—214, 1906.

**G. P. Baxter** und **F. B. Coffin,** Revision des Atomgewichtes von Kobalt. 4. Mitteilung: Die Analyse von Kobaltchlorid. Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 171—180, 1906.

**G. P. Baxter** und **M. A. Hines,** Revision des Atomgewichtes von Mangan Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 202—222, 1906.

### 15. Katalyse.

**P. Rohland,** Über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen auf hydrolytische Reaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 319-320, 1906.

**G. Bredig,** Über heterogene Katalyse und ein neues Quecksilberoxyd Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 581—589, 1906.

**Chr. Winther,** Studien über katalytische Razemisierung. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 465—511, 1906.

### 16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

**H. Riesenfeld,** Über Knallgasvoltameter mit Ni-Elektroden und die Bildung von Nickelsuperoxyd. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 621—623, 1906.

**B. E. Curry,** Electrolytic corrosion of bronzes. Journ. phys. chem. **10**, 474 bis 499, 1906; **10**, 515—520, 1906.

**B. Neumann,** Studien zur elektrolytischen Füllung des Goldes aus Cyanidlösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 569—578, 1906.

**R. C. Snowdon,** Electrolytic precipitation of lead from acetate solutions. Journ. phys. chem. **10**, 500—501, 1906.

**C. Mc Ch. Gordon** und **F. E. Clark,** Die Polarisationskapazität von Eisen und ihr Zusammenhang mit der Passivität. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 769—772, 1906.

**A. Betts,** Erscheinungen bei Metallabscheidungen. Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 819—822, 1906.

**F. Förster,** Über die elektroanalytische Bestimmung des Kupfers. Chem. Ber. **39**, 3029—3035, 1906.

**Fr. v. Konek,** Über elektrische Elementaranalyse. Chem. Ber. 39, 2263 bis 2265, 1906.

**G. R. White,** Ferromanganese anodes in caustic soda solutions. Journ. phys. chem. **10**, 501—513, 1906.

**H. D. Law,** Behaviour of platinised electrodes. Trans. Faraday Soc. 2, 72—73, 1906.

**O. M. Corbino** e **S. Maresca,** Sui condensatori ad alluminio e sulle proprietà degli strati coibenti molto sottili. N. Cim. **12**, 5—34, 1906.

**O. Sackur,** Passivität und Katalyse. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 637 bis 641, 1906.

**E. Müller** und **F. Spitzer,** Über anodische Oxydbildung und Passivität. Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 321—354, 1906.

**W. Müller,** Über die Systematik der Passivitätserscheinungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 774, 1906.

**A. Thiel** und **A. Windelschmidt,** Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Nickelsalzen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 737, 1906.

**W. Holtz,** Schöne Metallbäume durch innere Ströme nach besonderer Methode. Phys. Zeitschr. **7**, 660—661, 1906.

**E. Mallet** et **Ph. A. Guye,** Études physicochimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins. III. Diaphragmes en oxyde de fer du système Combes et Bigot. Journ. chim. phys. **4**, 222—231, 1906.

**B. La-Croix von Langenheim,** Die chemischen Vorgänge im Eisen-Nickel-Akkumulator. 41 S. Diss. Gießen 1905.

**W. Kistiakowsky,** Über das Silbertitrationsvoltameter. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 713—715, 1906.

**H. D. Law,** Electrolytic oxidation. Journ. Chem. Soc. **89**, 1437—1453, 1906.

**M. G. Levi** e **F. Ageno,** Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoroioni. Lincei Rend. **15**, 549—555, 1906.

**W. Geibel,** Über die Verwendbarkeit grau platinierter Elektroden für die Alkalichloridelektrolyse. I. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 817 bis 819, 1906.

**H. D. Law,** Electrolytic reduction. I. Aromatic aldehydes. Journ. chem. soc. 89, 1512—1519, 1906.

**H. D. Law,** Electrolytic reduction. II. Use of electrodes. Journ. chem. soc. **89**, 1520—1527, 1906.

**E. J. Hesselmann,** Elektrochemische Reduktion einiger Nitro-Amino-Azoverbindungen. 66 S. Diss. Gießen 1905.

**S. Fokin,** Die Rolle der Metallhydride bei Reduktionsreaktionen und neue Daten zur Erklärung der Frage über die Zusammensetzung einiger Fette und Trane. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 749—762, 1906.

**P. Ferchland,** Über elektrolytisches Chlor, insbesondere das nach dem Elektron-Verfahren erzeugte. Elektrochem. Zeitschr. **13**, 114—119, 166—170, 1906.

**M. Gin,** Über die Behandlung der Uran-Vanadiummetalle und ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadium und deren Legierungen. Elektrochem. Zeitschr. **13**, 119—122, 1906.

**L. Marino,** Einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanadosalze und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze. Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 49—52, 1906.

**A. Wallach,** Ein einfaches elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von Kaliumchlorat. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 667—668, 1906.

**Duparc,** Elektrolyse von Kaliumnitrat. (Ausgeführt durch Ch. Couchet und R. C. Schlosser.) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 665—666, 1906.

**J. Walker,** The affinity constants of amphoteric electrolytes. III. Methylated amino-acids. Proc. Roy. Soc. **78**, 140—149, 1906.

**J. Walker,** Bemerkung zur Theorie der amphoteren Elektrolyte. Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 575—576, 1906.

**A. Ch. Cumming,** The affinity constants of amphoteric electrolytes. II. Methyl derivatives of ortho- and meta-aminobenzoic acids. Proc. Roy. Soc. **78**, 103—139, 1906.

**J. Johnston,** The affinity constants of amphoteric electrolytes. I. Methyl derivatives of para-aminobenzoic acid and of glycine. Proc. Roy. Soc. **78**, 82—102, 1906.

## 17. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

**A. Chassy,** Influence de la pression et de la forme de la décharge sur la formation de l'ozone. C. R. **143**, 220—222, 1906.

**J. P. Cermak,** Über den Gleichgewichtspunkt zwischen der ozonbildenden und ozonzerstörenden Wirkung der Spitzenentladungen in Sauerstoff. 39 S. Diss. Berlin 1906.

**C. Harries,** Zur Darstellung des Ozons. Chem. Ber. **39**, 3667—3670, 1906.

**Kr. Birkeland,** Über die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs im elektrischen Lichtbogen. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 264—290, 1906.

**R. D. Kleeman,** On the recombination of ions made by $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ and $X$ rays. Phil. Mag. **12**, 273—297, 1906.

**F. Harms,** Stand der Forschung über die Wiedervereinigung der Gasionen. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 321—337, 1906.

**V. Kohlschütter,** Zur Kenntnis der kathodischen Metallzerstäubung in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 869—873, 1906.

## 18. Chemische Wirkungen des Lichtes.

**W. H. Ross**, On the chemical action of ultra-violet light. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 786—793, 1906.

**E. Regener**, Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper. Ann. d. Phys. **20**, 1033—1046, 1906.

**W. Ramsay** and **J. F. Spencer**, Chemical and electrical changes induced by ultraviol light. Phil. Mag. **12**, 397—418, 1906.

**H. S. Allen**, Chemical and electrical changes induced by light. Nature **74**, 564, 1906.

**G. L. Bon**, La dissociation de la matière sous l'influence de la lumière et de la chaleur. C. R. **143**, 647—649, 1906.

**L. Mascarelli**, Comportamento dell'aldeide benzoica in presenza di jodilbenzolo e sotto l'azione delle luce. Lincei Rend. **15**, 375—379, 1906.

**M. Trautz**, Beiträge zur Photochemie. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 410 bis 411, 1906.

**M. Trautz**, Beiträge zur Photochemie. Phys. Zeitschr. **7**, 899—901, 1906.

**G. Ciamician** e **P. Silber**, Azioni chimiche della luce. Nota IX. Lincei Rend. **15**, 529—544, 1906.

**G. Ciamician** und **P. Silber**, Über die Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak. Chem. Ber. **39**, 3942—3959, 1906.

**G. Ciamician** und **P. Silber**, Chemische Lichtwirkungen. IV. Mitteilung. Gazz. chim. ital. **36**, 172—202, 1906.

**G. Ciamician** e **P. Silber**, Azioni chimiche della luce. IV. memoria Mem. di Bologna **3**, 1906.

**W. N. Hartley**, The application of photography to the solution of problems in chemistry. Chem. News **94**, 161—164, 1906.

**B. Szilard**, Über die durch Licht bewirkte Zersetzung des in Chloroform gelösten Jodoforms Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 127—136, 1906.

**G. Baborovsky** und **V. Voytech**, Über die photographische Unwirksamkeit des Ammoniumamalgams. Phys. Zeitschr. **7**, 846, 1906.

**M. Wilderman**, Galvanic Cells produced by the action of light. The chemical statics and dynamics of reversible and irreversible systems under the influence of light (Second communication). Phil. Trans. **206**, 335—401, 1906.

**J. Zenneck**, Ein einfaches Verfahren zur Photographie von Wärmestrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 907—909, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 490—493, 1906.

**P. Krüß**, Über die photographische Wirkung der unsichtbaren Farben. Eders Jahrb. **20**, 83—87, 1906.

**J. Hartmann**, Über die Konstanz der Empfindlichkeit innerhalb einer photographischen Platte. Eders Jahrb. **20**, 58—62, 1906.

**H. Abel**, Über neuere Forschungen auf dem Gebiete wissenschaftlicher Photochemie. Eders Jahrb. **20**. 28—32, 1906.

**H. Reeb**, Photographie: Theory of Development. Photogr. Journ. **46**, 302 bis 304, 1906.

**J. M. Eder**, Lichtmenge und photochemischer Effekt. — Photographische Reziprozitätsregel. — Schwellenwert. Eders Jahrb. **20**, 173—175, 1906.

**G. Lippmann,** Des divers principes sur lesquels on peut fonder la photographie directe des couleurs. Photographie directe des couleurs fondée sur la dispersion prismatique. C. R. **143**, 270–272, 1906.

**G. Lippmann,** Remarques générales sur la photographie interferentielle des couleurs. C. R. **143**, 273—274, 1906.

**H. Lehmann,** Neue Untersuchungen über Lippmann-Photographie. Eders Jahrb. **20**, 49–53, 1906.

## IV. Radioaktivität.

### 19. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie, Apparate.

**F. Himstedt,** Radioaktivität und die Konstitution der Materie. Eine akademische Rede. 31. Freiburg i. Br., Speyer & Kaerner. 1906.

**F. Soddy,** Die Entwickelung der Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 247 bis 263, 1906.

**H. Greinacher,** Über Radium und Radioaktivität. Naturw. Rundsch. **21**, 453–458, 1906.

**C. W. Raffety,** The radioactivity of the chemical elements. Nat. **74**, 444, 1906.

**W. Crookes,** On radioactivity and radium. Chem. News **94**, 125, 1906.

**Kelvin,** Radium. Chem. News **94**, 125—126, 144–145, 1906.

**H. E. Armstrong,** Radium. Chem. News **94**, 126, 1906.

**O. Lodge,** Radium. Chem. News **94**, 126, 145, 154, 1906.

**R. J. Strutt,** Radium. Chem. News **94**, 126–127, 145, 1906.

**W. A. D. Rudge,** Radium. Chem. News **94**, 144, 1906.

**J. C. Richardson,** Radium. Chem. News **94**, 144, 1906.

**A. C. Eve,** Radium. Chem. News **94**, 153, 1906.

**F. Soddy,** Radium. Chem. News **94**, 153-154, 1906.

**F. Soddy,** The recent controversy on radium. Nat. **74**, 516—518, 1906.

**Kelvin,** The recent radium controversy. Nat. **74**, 539, 1906.

**E. Rutherford,** The recent radium controversy. Nat. **74**, 634—635, 1906.

**O. Fischer,** Radium and geology. Nat. **74**, 585, 635, 1906.

**B. J. Palmer,** Radium and geology. Nat. **74**, 585, 1906.

**R. J. Strutt,** Radium and geology. Nat. **74**, 610, 1906.

**J. Joly,** Radium and geology. Nat. **74**, 635, 1906; **75**, 7, 1906.

**T. M. Reade,** Radium and geology. Nat. **74**, 635 1906.

**Ch. E. Guye et Schidlof,** Action des rayons X sur les corps radioactifs. Arch. sc. phys. et nat. **22**, 299—300, 1906.

### 20. Wärme und Strahlung aus aktiven Stoffen.

**J. Precht,** Strahlungsenergie von Radium. Phys. Zeitschr. **7**, 836, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 437—438, 1906; Ann. d. Phys. **21**, 595—601, 1906.

**E. Rutherford,** Retardation of the $\alpha$ particle from radium in passing through matter. Phil. Mag. **12**, 134—146, 1906.

**E. Rutherford,** Distribution of the intensity of the radiation from radioactive sources. Phil. Mag. **12**, 152—158, 1906.

**E. Rutherford,** The mass and velocity of the $\alpha$ particles expelled from radium and actinium. Phil. Mag. **12**, 348—371, 1906.

**E. Rutherford,** Mass of $\alpha$ particles from thorium. Phil. Mag. **12**, 371—378, 1906.

**F. Soddy,** The positive charge carried by the $\alpha$ particle. Nat. **74**, 316 bis 317, 1906.

**F. Soddy,** Alpha rays. Journ. Röntgen Soc. **3**, 3—11, 1906.

**H. W. Schmidt,** Über die Absorption der $\beta$-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **7**, 764—766, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 439—445, 1906.

**B. Kučera** und **B. Mašek,** Über die Strahlung des Radiotellurs. II. Phys Zeitschr. **7**, 630—640, 1906; III. Die Sekundärstrahlung der $\alpha$-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 650-654, 1906.

**St. Meyer** und **E. von Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. IX. Einige Versuche über die Absorption der $\alpha$-Strahlung in Aluminium. Wien. Ber. **115**, 713—738, 1906.

**E. Meyer,** Die Absorption der $\alpha$-Strahlen von Radiotellur (Radium $F$) in Metallen. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 581—589, 1906.

**O. Hahn,** Über den Ionisationsbereich der $\alpha$-Strahlen des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **7**, 557—563, 1906; Phil. Mag. **12**, 244—254, 1906.

**W. H. Logeman,** Note on the production of secondary rays by $\alpha$ rays from polonium. Proc. Roy. Soc. **78**, 212—217, 1906.

**M. Levin,** On the origin of the $\beta$ rays emitted by thorium and actinium. Phil. Mag. **12**, 177—188, 1906.

**S. J. Allen,** The velocity and ratio $e/m$ for the primary and secondary rays of radium. Phys. Rev. **23**, 65—64, 1906.

**J. A. Crowther,** On the coefficient of absorption of the $\beta$ rays from uranium. Phil. Mag. **12**, 379—392, 1906.

## 21. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

**A. Battelli, A. Occhialini** e **S. Sella,** Studi di radioattività. Lincei Rend. **15**, 262—271, 1906.

**G. A. Blanc** e **O. Angelucci,** Separazione de radio-torio dai sali di torio. Lincei Rend. **15**, 90—94, 1906.

**G. A. Blanc,** Untersuchungen über ein neues Element mit den radioaktiven Eigenschaften des Thors. Phys. Zeitschr. **7**, 620—630, 1906.

**G. Hoffmann,** Diffusion von Thorium X. Ann. d. Phys. **21**, 239—269, 1906.

**M. Levin,** Einige Eigenschaften des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **7**, 812 bis 815, 1906.

**O. Hahn,** Über das Radioaktinium. Phys. Zeitschr. **7**, 855—864, 1906.

**H. W. Schmidt,** Über den Zerfall von Radium $A$, $B$ und $C$. II. Ann. d. Phys. **21**, 609—664, 1906.

**St. Meyer** und **E. von Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. VII. Über die aktiven Bestandteile des Radiobleis. Wien. Ber. **115**, 697—711, 1906.

**F. Rinne,** Verwandtschaft von Bromradium und Bromharyum in kristallographischer Hinsicht. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 239—246, 1906.

**R. B. Moore** and **H. Schlundt,** Some new methods for separating uranium *X* from uranium. Phil. Mag. **12**, 393—396, 1906.

**M. Levin,** Über einige radioaktive Eigenschaften des Uraniums. Phys. Zeitschr. **7**, 692—696, 1906.

**J. Elster** und **H. Geitel,** Über die Abscheidung radioaktiver Substanzen aus gewöhnlichem Blei. Phys. Zeitschr. **7**, 841—844, 1906.

**E. Rutherford,** Absorption of the radioactive emanations by charcoal. Nat. **74**, 634, 1906.

**J. Dewar,** Absorption of the radioactive emanations by charcoal. Nat. **75**, 6—7, 1906.

### 22. Radioaktive Umwandlung.

**F. Himstedt** und **G. Meyer,** Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation. II. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **16**, 10—12, 1906.

**F. Giesel,** Über das Spektrum des Heliums aus Radiumbromid. Chem. Ber. **39**, 2244, 1906.

**W. Crookes,** The production of helium from radium. Chem. News **94**, 144, 1906.

**B. B. Boltwood,** The production of radium from actinium. Nat. **75**, 54, 1906.

**M. Levin,** On the origin of the $\beta$ rays emitted by thorium and actinium. Phil. Mag. **12**, 177—188, 1906.

**K. W. F. Kohlrausch,** Über Schwankungen der radioaktiven Umwandlung. Wien. Ber. **115**, 673—682, 1906.

### 23. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

**F. Himstedt** und **G. Meyer,** Spektralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkristallen. Vorl. Mitteil. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **16**, 10—12, 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 762—764, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 433—436, 1906.

**J. Stark,** Über die Lichtemission durch die $\alpha$-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 892—896, 1906.

**W. H. Logeman,** Note on the production of secondary rays by $\alpha$ rays from polonium. Proc. Roy. Soc. **78**, 212—217, 1906.

**A. Righi,** Sulle cariche elettriche acquistate dai corpi colpiti dai raggi del radio. Mem. di Bologna **2**, 151—161, 1905.

**Berthelot,** Synthèse du quartz améthyste; recherches sur la teinture naturelle ou artificielle de quelques pierres précieuses sous les influences radioactives. C. R. **143**, 477—488, 1906.

**G. Vicentini** e **R. Alpago,** La radioattività dei gas delle sorgenti termali di Albano. Considerazioni e osservazioni sul fenomeno di scintillamento della blenda di Sidot. Atti Ist. Veneto **65**, 1265—1282, 1906.

## 24. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

**J. Elster** und **H. Geitel**, Über die Abscheidung radioaktiver Substanzen aus gewöhnlichem Blei. Phys. Zeitschr. **7**, 841—844, 1906.

**N. Sahlbom** und **F. W. Hinrichsen**, Notiz über die Radioaktivität der Aachener Thermalquellen. Chem. Ber. **39**, 2607—2608, 1906.

**J. Casares**, Berichtigung zu N. Sahlbom und F. Willy Hinrichsen: Notiz über die Radioaktivität der Aachener Thermalquellen. Chem. Ber. **39**, 3783—3784, 1906.

**G. Gehlhoff**, Über die Radioaktivität und Emanation einiger Quellensedimente. Phys. Zeitschr. **7**, 590—593, 1906.

**K. R. Koch**, Über die Radioaktivität einiger Mineralquellen Württembergs, nach den Untersuchungen von Herrn A. Heurung. Phys. Zeitschr. **7**, 806—807, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 446—448, 1906.

**G. Vicentini** e **R. Alpago**, La radioattività dei gas delle sorgenti termali di Albano. Conziderazioni e osservazioni sul fenomeno di scintillamento della blenda di Sidot. Atti Ist. Veneto **65**, 1265—1282, 1906.

**A. Hauser**, Die Radioaktivität des Teplitz-Schönauer Thermalwassers. Phys. Zeitschr. **7**, 593—594, 1906.

**T. J. J. See**, Volcanoes and radioactivity. Nat. **74**, 444, 1906.

**R. Nasini** e **M. G. Levi**, Radioattività di alcuni prodotti vulcanici dell'ultima eruzione del Vesuvio (aprile 1906) e confronto con quella di materiali più antichi. Lincei Rend. **15**, 391—397, 1906.

**A. S. Eve**, On the radioactive matter in the earth and the atmosphere. Phil. Mag. **12**, 189—200, 1906.

**H. Mache** und **T. Rimmer**, Über die in der Atmosphäre enthaltenen Zerfallsprodukte des Radiums. Phys. Zeitschr. **7**, 617—620, 1906.

# Autoren- und Sachregister.





